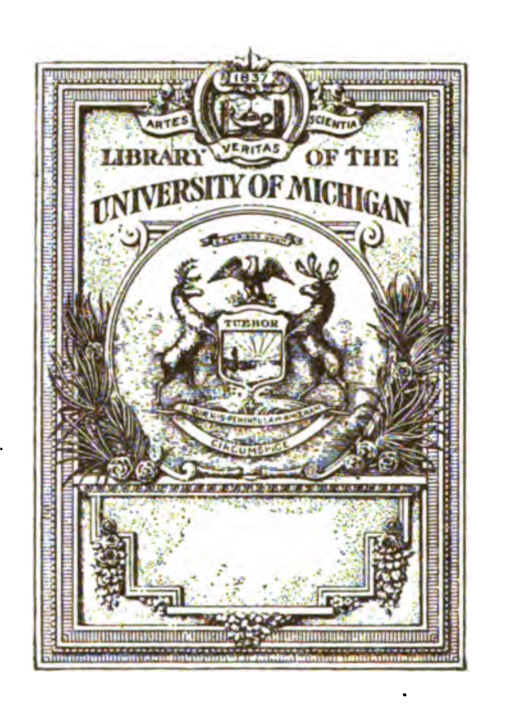
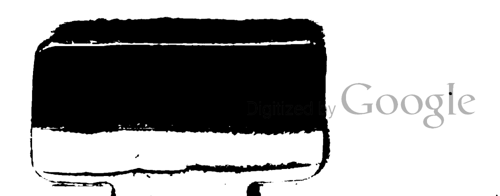



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE



LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

VICTOR MEYER UND PAUL JACOBSON.

IN ZWEI BÄNDEN.

ZWEITER BAND.

CYCLISCHE VERBINDUNGEN. — NATURSTOFFE.

ERSTER THEIL.

EINKERNIGE ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

DIE GRUPPE DER HYDROAROMATISCHEN VERBINDUNGEN
IST IN GEMEINSCHAFT MIT P. JACOBSON BEARBEITET VON
CARL HARRIES.



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1902

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Seit ich in Gemeinschaft mit meinem Lehrer Victor Meyer dem ersten Bande des Lehrbuchs, zu dessen Herausgabe wir uns 1889 vereinigt hatten, durch einige Bemerkungen über die bei seiner Abfassung verfolgten Absichten das Geleit gab, ist eine längere unerwünschte Pause eingetreten, bis wiederum ein abgeschlossener Theil dem Leserkreise übergeben werden konnte.

Im August 1897 schied Victor Meyer — kaum 49 Jahre alt — aus dem Leben. Es ist hier nicht der Ort, von den weittragenden Erfolgen seiner rastlosen Forscherarbeit zu sprechen. Doch sei dem überlebenden Schüler an dieser Stelle erlaubt, der unauslöschlichen Dankbarkeit für die stete Förderung Ausdruck zu geben, die der so früh dahingeschiedene Lehrer in seinen aus reicher Erfahrung fliessenden Rathschlägen dem gemeinsamen Unternehmen widmete.

Ein Jahr vor jenem Schicksalsschlage, welcher der vereinten Arbeit[1] ein jähes Ende setzte, hatte ich mich bereits örtlich von meinem lieben Lehrer trennen müssen, da mir von der Deutschen chemischen Gesellschaft Aufgaben übertragen wurden, welche meine Uebersiedelung von Heidelberg nach Berlin erforderten. Die hiermit übernommenen amtlichen Verpflichtungen beanspruchten während der letzten Jahre meine Arbeitskraft so sehr, dass leider nur ein geringer Bruchtheil für die Fortführung des Lehrbuchs übrig blieb.

Um so freudiger begrüsste ich es, als befreundete Collegen der Aufforderung folgten, grössere Abtheilungen des gewaltigen Stoffes, den die heutige organische Chemie darbietet, zur Bearbeitung zu übernehmen. Herr Prof. Dr. Carl Harries (Berlin) widmete sich der Schilderung der einkernigen hydroaromatischen Verbindungen einschliesslich der Terpenkörper; der von ihm bearbeitete Theil — ein in den letzten Jahren besonders bevorzugtes und geklärtes Arbeitsgebiet behandelnd — bildet die Gruppe C im vorliegenden ersten Theile des zweiten Bandes (S. 740—1044). Herr Regierungsrath Prof. Dr. Arnold Reissert (Berlin) übernahm die Gruppe der mehrkernigen isocyclischen Verbindungen, welche den zweiten Theil des zweiten Bandes bildet; die erste Hälfte dieses Theiles — die Kohlenwasserstoffe Diphenyl, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Diphenyläthan u. s. w. mit ihren Abkömmlingen umfassend — erschien bereits im vorigen Jahre, während die zweite Hälfte — die Chemie der condensirten Ringsysteme (Naphtalin, Anthracen u. s. w.) — im Manuscripte vollendet ist und alsbald zur Drucklegung gelangen soll.

Durch die Hingebung, mit welcher die hülfsbereiten Collegen ihre Aufgaben durchführten, wurde die Fortsetzung dieses Lehrbuchs, dessen

[1] Das bis zum Tode Victor Meyer's bearbeitete Manuscript umfasste die ersten 35 Kapitel des vorliegenden Theiles.

Abschluss dem Herausgeber und der Verlagsbuchhandlung ebenso am Herzen liegt, ermöglicht; zugleich im Namen der Verlagsbuchhandlung spreche ich meinen treuen Mitarbeitern hier wärmsten Dank aus.

Damit der zweite Band durch seinen Umfang für die Benutzung nicht unhandlich wird, ist eine Eintheilung in drei gesondert zu bindende und mit besonderen Inhaltsverzeichnissen versehene Theile getroffen. Der erste Theil, der heute abgeschlossen vorliegt, umfasst die einkernigen isocyclischen Verbindungen (Kohlenstoffringe); der zweite — wie oben bereits bemerkt, theilweise schon erschienen und im Manuscript vollendet — behandelt die mehrkernigen isocyclischen Verbindungen; im dritten, welcher den Abschluss des gesammten Werkes bilden soll, werden die heterocyclischen Verbindungen und diejenigen Gruppen von Naturstoffen, deren Constitutions-Erkenntniss zu einer Einreihung in das System noch nicht genügt, geschildert.

Die Gesichtspunkte, welche für die Behandlung und Auswahl des Stoffes maassgebend sind, wurden im Vorwort zum ersten Bande dargelegt. Sie konnten um so mehr auch für die Fortsetzung beibehalten werden, als die Verfasser die Freude hatten, aus zahlreichen mündlichen und schriftlichen Aeusserungen zu entnehmen, dass eine ausführliche Darstellung der organischen Chemie in einer für die fortlaufende Lectüre geeigneten Form als ein Bedürfniss empfunden wurde, dem in der sonstigen chemischen Literatur noch nicht entsprochen ist.

Die Zeitschriften-Literatur ist wiederum nach Möglichkeit bis zur Drucklegung, deren Datum man auf der ersten Seite eines jeden Druckbogens rechts unten neben der Bogen-Signatur verzeichnet findet, berücksichtigt.

Auch bei der Abfassung des zweiten Bandes sind häufig Fachgenossen aus Wissenschaft und Industrie um Auskünfte und Controlle einzelner Abschnitte gebeten worden. Der Liste von freundlichen Rathgebern, die schon im Vorwort des ersten Bandes gegeben ist, habe ich die folgenden Namen von Collegen und Firmen unter Abstattung besten Dankes für ihre bereitwillige Unterstützung hinzuzufügen:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik (Ludwigshafen a/Rh.), Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (Berlin), C. Fahlberg (Salbke-Westerhüsen), Emil Fischer (Berlin), R. Gottlieb (Heidelberg), P. Jannasch (Heidelberg), G. Kraemer (Berlin), Jacob Meyer (Berlin), C. Liebermann (Berlin), O. Liebreich (Berlin), F. Raschig (Ludwigshafen a/Rh.), Schimmel & Co. (Leipzig), A. Spilker (Erkner), F. Tiemann † (Berlin), H. Tigges (Holzminden), C. Weyl & Co. (Lindenhof-Mannheim).

Endlich sage ich meinem Assistenten Herrn Dr. F. Hönigsberger Dank für die Hülfe, welche er beim Lesen der Correctur und der Zusammenstellung des alphabetischen Registers geleistet hat.

Berlin, im September 1902.

Paul Jacobson.



Inhalt.

Specieller Teil.

Zweites Buch. Die isocyclischen Verbindungen (Chemie der Kohlenstoffringe).

A. Die Abkömmlinge der Kohlenstoffringe mit Ausschluss des Sechskohlenstoffrings.

B. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsderivate.

Zwölftes Kapitel. **Schwefelsäure-, Schwefligsäure- und Thioschwefelsäure-Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.**

(Tabelle für Sulfosäuren: S. 135.)

Dreizehntes Kapitel. **Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.**

(Tabelle für Nitroderivate: S. 154.)

Vierzehntes Kapitel. **Das Anilin und seine Derivate.**

(Tabelle für Substitutionsprodukte: S. 207.)

C. Die hydrirten einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge.

(Einkernige hydroaromatische Verbindungen.)

Bearbeitet von C. **Harries.**

I. Die eigentlichen Hexamethylenderivate.

Tabellenverzeichniss.

Verzeichniss der für die Literaturnachweise benutzten Abkürzungen.

Am. chem. Journ.:	American chemical Journal.
Ann.:	JUSTUS LIEBIG's Annalen der Chemie.
Ann. ch.:	Annales de chimie et de physique.
Arch. f. Pharm.:	Archiv der Pharmacie.
Ber.:	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Berz. Jb.:	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften (später „über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie") von JACOB BERZELIUS.
Bull.:	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Centralbl.:	Chemisches Centralblatt.
Chem. Ind.:	Die chemische Industrie.
Chem. News:	Chemical News.
Cöthener Chem. Ztg.:	Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Compt. rend.:	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Paris.
FRIEDLAENDER:	FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, SPRINGER).
Gazz. chim.:	Gazzetta chimica italiana.
J. pr.:	Journal für praktische Chemie.
Jb.:	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.
Journ. amer. Soc.:	Journal of the American chemical Society.
Journ. Soc.:	Journal of the chemical Society. London.
Monatsh.:	Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Wien.
Pogg.:	POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie.
Rec. trav. chim.:	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Ztschr. Chem.:	Zeitschrift für Chemie (seit 1871 nicht mehr erscheinend).
Ztschr. f. anal. Chem.:	Zeitschrift für analytische Chemie.
Ztschr. f. angew. Chem.:	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Ztschr. f. physik. Chem.:	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.
Ztschr. f. physiol. Chem.:	Zeitschrift für physiologische Chemie.

ZWEITES BUCH.

DIE ISOCYCLISCHEN VERBINDUNGEN (CHEMIE DER KOHLENSTOFFRINGE).

Erstes Kapitel.

Allgemeines über Gliederzahl der Kohlenstoffringe, Nomenclatur, Charakter und Eintheilung der isocyclischen Verbindungen.

Erfahrungen über Gliederzahl von Kohlenstoffringen und stereochemische Deutung derselben.

Als „isocyclische Verbindungen" fassen wir alle diejenigen Substanzen zusammen, in deren Molecül eine in sich geschlossene Kette von Kohlenstoffatomen — ein „Kohlenstoffring" — anzunehmen ist (vgl. Bd. I, S. 90—92).

Bei der Besprechung der Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten — der aliphatischen Verbindungen — machten wir die Erfahrung, dass es für die Gliederzahl einer offenen Kohlenstoffkette eine Grenze kaum zu geben scheint, dass anscheinend beliebig viele — nachweislich sechzig — Kohlenstoffatome sich aneinander reihen können (vgl. Bd. I, S. 89—90, 134—135).

Im Gegensatz dazu hat das Studium der cyclischen Verbindungen nur eine in der Gliederzahl beschränkte Anzahl von Kohlenstoffringen kennen gelehrt. Es ist bisher lediglich die Existenz von drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebengliedrigen Kohlenstoffringen nachgewiesen worden; und es liegen Erfahrungen vor, welche die Tendenz zur Bildung von Kohlenstoffringen mit grösserer Gliederzahl gering erscheinen lassen (vgl. S. 38, 40).

An Mannigfaltigkeit stehen die isocyclischen Verbindungen trotzdem keineswegs den aliphatischen Substanzen nach; denn an den ringförmig gruppirten Kern können sich offene „Seitenketten" in beliebiger Ausdehnung und Verzweigung anschliessen, z. B.:

```
 >C<   |   >C<
    \  |  /
     C
     |
     C
   /   \
 \C     C/
  |  |  |      ;
  |     |
 /C     C\
    \  /
     C
     |
   —C—
     |
```

mehrere Ringe können sich direct oder durch Vermittelung von Zwischengliedern an einander fügen:

so ist die Möglichkeit geboten für das Zustandekommen einer grossen Anzahl rein cyclischer Kohlenstoffskelette und solcher Kohlenstoffskelette, welche ringförmige Gruppen zugleich mit kettenförmig angeordneten Theilen aufweisen.

Aber die Gliederzahl des einzelnen „isocyclischen" Complexes erscheint, wie gesagt, beschränkt. Diese wichtige Erfahrung, welche das Studium der Verbindungen mit Kohlenstoffringen gezeitigt hat, erinnert an die Beobachtungen, welche bezüglich solcher Processe gemacht wurden, bei denen eine Kette von Kohlenstoffatomen durch ein andersartiges Atom ringförmig geschlossen wird, bei denen somit ein „heterocyclischer" Complex entsteht. Auch hier zeigte die Erfahrung, dass gerade für gewisse Gliederzahlen — namentlich fünf oder sechs — der Ringschluss leicht, für andere Gliederzahlen schwerer oder gar nicht erfolgt. Wie für jene Gesetzmässigkeit eine Erklärung sich in den räumlichen Atomverhältnissen finden liess (vgl. Bd. I, S. 642—644), so fordern auch die Erfahrungen über die Gliederzahl der als wirklich bestehend nachgewiesenen Kohlenstoffringe zu einer Deutung auf stereochemischer Grundlage auf (vgl. auch Bd. I, S. 88).

„Die Ringschliessung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann. Wenn eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schliessen lässt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein."

Mit diesen Worten leitete A. v. Baeyer[1] 1885 seine bereits früher (Bd. I, S. 434) erwähnte „Spannungstheorie" ein, welche er zunächst auf die gesättigten Kohlenstoffringe anwendete. Denkt man sich in ringförmigen Kohlenstoffsystemen, deren einzelne Kohlenstoffatome nur durch einfache Bindungen verkettet sind, die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome in einer Ebene befindlich und in den Ecken eines regelmässigen *n*-Ecks angeordnet, so ergiebt eine einfache Berechnung für die einzelnen Fälle vom dreigliedrigen bis zum siebengliedrigen Ring die folgenden Werthe der Ablenkung, um welche jede einzelne Valenzrichtung aus ihrer Normallage verschoben werden muss:

[1] Ber. **18**, 2277 (1885).

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 - - - CH_2 \\ +24^0\ 44' \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 - - - CH_2 \\ +9^0\ 44' \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 - - - CH_2 \\ +0^0\ 44' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \\ -5^0\ 16' \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 - - - CH_2 \\ -9^0\ 33' \end{array};$$

bei weiter wachsender Gliederzahl (n) wächst auch der Ablenkungswinkel $\left(\alpha = \frac{180}{n} - 35^0\ 16'\right)$ stetig und würde z. B. für den gesättigten Ring von 20 Kohlenstoffatomen den Betrag $-26^0\ 16'$ erreichen. Je grösser der Ablenkungswinkel ist, um so stärker sollte die Spannung im geschlossenen Ring sein; um so schwerer sollte er sich demgemäss schliessen, um so leichter sprengen lassen.

Man kann sich diese Verhältnisse natürlich auch am Modell (vgl. Bd. I, S. 666—667 Anm.) veranschaulichen und erkennt sofort, dass man einen Ring von fünf Atomen fast ohne Zwang, d. h. ohne Verbiegung der die Valenzrichtungen darstellenden Stäbchen zusammenfügen kann, während bei jeder anderen Gliederzahl eine grössere oder geringere Verbiegung sich nothwendig erweist.

Prüft man nun die Ergebnisse dieser Speculation an der Hand der Erfahrung, so findet man zunächst in den Beobachtungen über die Verbindungen des Dreikohlenstoffrings — die Trimethylengruppe — deutliche Belege dafür, dass die ringförmige Gruppirung dreier Kohlenstoffatome von einer gewissen Spannung begleitet ist. Eine Anzahl von Reactionen, welche wohl Verbindungen dieses Rings entstehen lassen könnten, führt nicht zu ihrer Bildung, und vor kaum 20 Jahren konnte man daher noch auf Grund solchen negativen Beweismaterials die Existenzmöglichkeit des Dreikohlenstoffrings als überhaupt unwahrscheinlich darstellen[1]. Seitdem sind freilich Reactionen aufgefunden, welche zum Theil eine recht glatte Bildung von Trimethylenderivaten ermöglichen; aber das Studium dieser nunmehr zugänglich gewordenen Körper hat die leichte Sprengbarkeit des in ihnen enthaltenen Kohlenstoffrings auf's Deutlichste erwiesen. So vermag das Trimethylen selbst, einem „ungesättigten" Körper ähnlich, obgleich sein Molecül doch nur einfache Bindungen enthält, Jodwasserstoff zu addiren, indem sich dabei sein Kohlenstoffring zu einer Kette öffnet:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 - - - CH_2 \end{array} + HJ = \begin{array}{c} CH_2 \cdot J \\ | \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{array}.$$

[1] V. Meyer, Ann. **180**, 196 (1875).

Eine ähnlich leichte Sprengbarkeit des Rings wird bei Verbindungen des Vier-, Fünf- und Sechs-Kohlenstoffrings nicht beobachtet.

Der fünfgliedrige gesättigte Kohlenstoffring sollte nach den obigen Betrachtungen gewissermassen der „natürlichste“ sein, und man müsste mithin erwarten, seine Bildung besonders leicht bewerkstelligen zu können. Zur Zeit, als BAEYER jene Erwägungen veröffentlichte, waren Verbindungen der „Pentamethylengruppe“ nur spärlich bekannt; seitdem hat sich diese Gruppe immer mehr abgerundet, immer deutlicher trat es zu Tage, dass in der That der Fünfkohlenstoffring zu Stande kommt, wo sich nur irgend Gelegenheit dafür bietet; zum Theil sind die Versuche, welche zur Auffindung von Pentamethylen-Abkömmlingen führten, direct durch die stereochemische Speculation veranlasst worden, und ihr Gelingen darf als ein schönes Zeugniss für die Fruchtbarkeit der neuen Theorie bezeichnet werden.

Für den gesättigten Sechskohlenstoffring ergab sich S. 5 eine geringe, aber immerhin gegenüber dem Fünfring grössere Spannung. Die Erfahrung hat auch Hexamethylenderivate in recht grosser Zahl kennen gelehrt, aber kaum Anhaltspunkte dafür geliefert, dass sie in Bezug auf Beständigkeit den Pentamethylenderivaten nachstehen; dagegen sprechen einige Beobachtungen[1] dafür, dass Hexamethylenderivate in der That weniger leicht als Pentamethylenderivate gebildet werden.

Die Folgerung, dass die Spannung im Sechskohlenstoffring grösser als im Fünfring ist, ergiebt sich übrigens nicht als durchaus nothwendig aus unseren Anschauungen über die Natur des Kohlenstoffatoms, vielmehr ist sie abhängig von der S. 4 gemachten Voraussetzung, dass alle Kohlenstoffatome des Ringes in einer Ebene liegen. Zieht man dagegen die Möglichkeit in Betracht, dass die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome eines Ringes auf verschiedene Ebenen vertheilt sein können[2], so erkennt man leicht sowohl durch Rechnung, wie auch am Modell, dass

---

[1] Während z. B. Tetramethylenbromid auf Natriummalonsäureester unter quantitativer Bildung von Pentamethylendicarbonsäureester einwirkt:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2\cdot Br \\ | \\ CH_2-CH_2\cdot Br \end{matrix} + CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2,$$

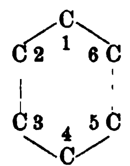
liefert das Pentamethylendibromid unter denselben Bedingungen nur geringe Mengen des Hexamethylendicarbonsäureesters neben beträchtlichen Quantitäten des nicht cyclisch constituirten Heptantetracarbonsäureesters:

$$CH_2\!\!<\begin{matrix} CH_2-CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ CH_2-CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

— Vgl. HAWORTH u. W. H. PERKIN jun., Ber. **26**, 2249—2250 (1893).

[2] H. SACHSE, Ber. **23**, 1363 (1890). Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 203 (1892); **11**, 185 (1893). — Vgl. ferner über die Stereochemie von Kohlenstoffringen: WUNDERLICH, Configuration organischer Molecüle (Leipzig 1886), S. 18. — HERMANN, Ber. **21**, 1952 (1888); **23**, 2060 (1890). — A. KÖNIG, Zur Theorie u. Geschichte d. fünfgliedrigen Kohlenstoffringe (Leipzig 1889). — A. NAUMANN, Cöthener Chem. Ztg., **1890**, 219.

sechs Kohlenstoffatome ohne irgendwelche Spannung sich zu einem Ringe schliessen können. Man findet eine solche Anordnung z. B., wenn man sich die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome Nr. 1, 3 und 5:



in der Ebene des Papiers, diejenigen der Atome Nr. 2, 4 und 6 dagegen in einer anderen, dem Papier parallelen Ebene angeordnet denkt; zöge man bei solcher Anordnung die Verbindungslinien der Schwerpunkte, so erhielte man ein gleichseitiges „Raum-Sechseck", dessen Seiten bei einem gewissen Abstand der beiden Ebenen zu einander gerade unter dem Winkel 109° 28′ geneigt sind (Näheres über die „Normal-Configurationen" des Hexamethylens vgl. bei der speciellen Besprechung der Hexamethylenderivate).

Der Erfahrungssatz, dass Kohlenstoffringe aus fünf und sechs Gliedern sich leicht schliessen, findet somit eine befriedigende Erklärung in der Stereochemie des Kohlenstoffatoms, gleichgültig, ob wir die Annahme machen, die Schwerpunkte der Atome eines Ringes befänden sich stets in einer Ebene, oder sie könnten sich auch auf mehrere Ebenen vertheilen. Im ersten Fall ist sofort ersichtlich, dass eine grössere Gliederzahl den Ringschluss erschweren muss (S. 5); gegen die zweite Annahme lässt sich einwenden, dass sie auch für gliederreichere Ringe spannungslose Configurationen zulässt, während die Erfahrung einen Widerstand gegen die Bildung gliederreicherer Ringe erkennen lässt; vgl. hierzu noch S. 40.

Dass in den gesättigten drei- und viergliedrigen Kohlenstoffringen grössere Spannung herrscht, als in den fünf- und sechsgliedrigen, wird auch durch thermochemische Daten[1] angezeigt. Aus dem Vergleich der Zahlen, welche für gesättigte isocyclische Verbindungen und für die entsprechenden, um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindungen mit offener Kette vorliegen, ergeben sich für den Energieverlust, der bei der Sprengung des Rings durch Zufuhr von zwei Wasserstoffatomen bedingt wird, die folgenden Werthe:

beim Trimethylenring	37·1	Cal.
„ Tetramethylenring	39·9	„
„ Pentamethylenring	16·1	„
„ Hexamethylenring	14·3	„

— Bei Aufstellung der Spannungstheorie hatte Baeyer vorhergesagt, dass die Verbrennungswärme des Hexamethylens wegen der Spannungsverhältnisse beträchtlich weniger betragen müsse, als das Doppelte der Verbrennungswärme des Trimethylens; diese Prognose ist später durch den Versuch bestätigt worden.

[1] Stohmann, Ber. **25** c, 496 (1892). J. pr. [2] **45**, 489 (1892).

Nomenclatur der isocyclischen Verbindungen.

Die **gesättigten** cyclischen Kohlenwasserstoffe lassen sich als durch Vereinigung mehrerer Methylengruppen entstanden denken; diese Auffassung hat man bisher allgemein ihrer Benennung zu Grunde gelegt:

```
   CH2                CH2—CH2
  /   \                |   |     etc.;
CH2———CH2  ,          CH2—CH2
Trimethylen         Tetramethylen
```

insgesammt wurden sie daher auch „Polymethylene" genannt.

Nach den Beschlüssen des Genfer Congresses (vgl. Bd. I, S. 1091) bildet man ihre Namen, indem man den Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Kette das Präfix „Cyclo" vorsetzt[1]:

```
                        CH2
   CH2                /     \
  /   \             CH2     CH2    etc.
CH2———CH2  ,         |       |
                    CH2 ——— CH2
Cyclopropan[2]       Cyclopentan
```

Für die Benennung **ungesättigter** cyclischer Kohlenwasserstoffe liegen officielle Beschlüsse noch nicht vor. Man wird zweckmässig zur Bezeichnung der **Doppelbindung**, wie bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die Endung „en" (vgl. Bd. I, S. 436 u. 1094) benutzen, z. B.:

```
                        CH2
   CH                 /     \
  //  \             CH       CH
CH ——— CH2  ,       ||       ||   .
                    CH ——— CH
Cyclopropen         Cyclopentdien
```

Dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eines cyclischen Complexes ist bisher noch nie beobachtet.

ZINCKE[3] deutet die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome durch ein vorgesetztes R an und bezeichnet die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit der Endung „en", die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} mit der Endung „in":

```
      CH2
    /     \
  CH       CH2           CH—CH2—CH
  ||        |    ,        ||      ||   .
  CH ——— CH2             CH—CH2—CH
   R-Penten               R-Hexin
```

Für die Benennung der **Derivate** von cyclischen Kohlenwasserstoffen benutzte man bisher die traditionelle Nomenclatur der alipha-

[1] Vgl. auch TIEMANN, Ber. **26**, 1607 (1893).

[2] Die Namen, welche unter Benutzung der Genfer Nomenclaturbeschlüsse gebildet sind, werden in diesem Bande durch Cursivschrift hervorgehoben werden.

[3] Ber. **21**, 2720 Anm. (1888). — Vgl. auch E. KNOEVENAGEL, Ber. **26**, 1085 Anm. (1893).

tischen Verbindungen; auch die Anwendung der Genfer Beschlüsse verursacht keine Schwierigkeiten:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \text{———} CH \cdot CO_2H \end{array}$$

Trimethylencarbonsäure,
Cyclopropancarbonsäure,
Cyclopropanmethylsäure.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CO \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{array}$$

Ketopentamethylen,
Cyclopentanon.

$$\begin{array}{l} CO \text{——} CO \\ | \qquad\qquad\quad \rangle CH \cdot CO_2H \\ CHCl \text{—} CH_2 \end{array}$$

Chlordiketopentamethylencarbonsäure,
Chlor-cyclopentandion-carbonsäure,
Chlor-cyclopentandion-methylsäure.

Für die Numerirung der Kohlenstoffatome zur Bezeichnung der Substituenten-Stellung sind noch nicht allgemein anerkannte Grundsätze aufgestellt.

Ueber die Nomenclatur der Benzolderivate vgl. S. 74—76.

Charakter der isocyclischen Verbindungen.

Die gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe oder Polymethylene besitzen die allgemeine Formel C_nH_{2n} und sind mithin den Alkylenen isomer. Ihrer Structur nach aber können sie eher mit den Paraffinen verglichen werden, da sie gleich diesen nur einfache Bindungen im Molecül enthalten. Sie unterscheiden sich in der Structur von den Paraffinen eben nur durch den Umstand, dass zwei sonst zur Bindung von Wasserstoff verfügbare Kohlenstoff-Valenzen zur Herstellung des „Ringschlusses" dienen:

$$H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H \qquad \underbrace{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}.$$

Es wirft sich die Frage auf, ob diese Aenderung in der Structur eine wesentliche Aenderung des chemischen Charakters nach sich zieht.

Die Erfahrung hat diese Frage überraschender Weise verneint.

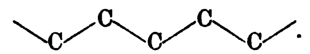
Gleich den Paraffinen sind die gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe dadurch ausgezeichnet, dass sie im gesammten chemischen Verhalten eine gewisse Indifferenz zeigen und namentlich sich als wenig geneigt zu glatt verlaufenden Substitutions-Reactionen erweisen. Werden ihre Wasserstoffatome gegen Hydroxyl, Amid, Carboxyl etc. ausgetauscht, so resultiren Verbindungen, welche in ihren chemischen Charakterzügen sich nicht wesentlich von den aliphatischen Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren etc. unterscheiden.

Gesättigte cyclische Verbindungen besitzen demnach durchaus aliphatischen Charakter; man bezeichnet sie daher nach BAMBERGER[1] auch als „alicyclische" Verbindungen.

---

[1] Ber. **22**. 769 (1889).

Die namentlich durch Untersuchungen von Bamberger[1] und von Baeyer[2] zur Erkenntniss geförderte Thatsache, dass die Ringschliessung nur geringen Einfluss auf das chemische Verhalten ausübt, erscheint zunächst befremdend. Nach unseren Anschauungen über die Natur des Kohlenstoffatoms können freilich in Folge der freien Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoffbindung auch die Molecüle, deren Structurformeln nur offene Ketten enthalten, eine ringartige Gruppirung annehmen (vgl. die Zeichnungen Bd. I, S. 643). Aber eben infolge der freien Drehbarkeit könnten ebenso leicht andere Configurationen zu Stande kommen, welche der rinförmigen Anordnung recht unähnlich sind, z. B.:



Wenn nun die Erfahrung zeigt, dass aliphatische Verbindungen einerseits, cyclische gesättigte Verbindungen andererseits im chemischen Verhalten — theilweise auch in den physikalischen Eigenschaften — nur geringe Unterschiede zeigen, während der Theorie nach in der Natur ihrer Molecüle ein fundamentaler Unterschied — freie intramoleculare Beweglichkeit im einen Fall, gehemmte Beweglichkeit im anderen Fall — bestehen könnte, so darf man vielleicht darauf schliessen, dass diese der Theorie nach mögliche wesentliche Verschiedenheit in Wirklichkeit nicht vorhanden ist, dass vielmehr auch in den Molecülen der gesättigten Verbindungen mit offener Kette die Kohlenstoffatome sich zu ringähnlichen Configurationen ordnen[3]. Dann wäre es leicht verständich, dass der wirkliche Vollzug der Ringschliessung:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH\cdot CO_2H \\ | & & | \\ H & & H \end{array} \quad \dashrightarrow \quad \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & — & CH\cdot CO_2H \end{array}$$

eine erhebliche Veränderung der Eigenschaften nicht bewirkt.

Bezüglich der Zusammensetzung ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe bezw. ihrer Derivate hat die Erfahrung ebenso wie für aliphatische ungesättigte Verbindungen gezeigt, dass es stets des Zutritts einer geraden Zahl von Wasserstoffatomen bedarf, um sie in den gesättigten Zustand überzuführen, d. h. dass sie aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch paarweisen Austritt von Wasserstoffatomen entstanden gedacht werden können (vgl. Bd. I, S. 427 ff.). Wir kennen einkernige cyclische Kohlenwasserstoffe [ohne Seitenketten oder mit gesättigten Seitenketten] von der Zusammensetzung C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} bezw. Derivate derselben. Das Studium dieser Verbindungen hat bisher, wie gleich hier bemerkt sei, in keinem Falle Veranlassung

[1] Vgl. z. B. Ber. **21**, 847, 1112 (1888); **22**, 767 (1889); **23**, 197 (1890).
[2] Vgl. z. B. Ann. **258**, 162 (1890); **276**, 263 (1893).
[3] Vgl. Krafft, Organische Chemie, S. 377, 380 (Leipzig u. Wien, 1893).

gegeben, ein Kohlenstoffatom des Ringes mit allen seinen Valenzen an Kohlenstoffatome des gleichen Ringes gebunden anzunehmen; Complexe, wie:

$$-C\equiv C-C- \quad \text{oder} \quad >C=C=C<,$$

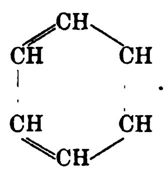
scheinen innerhalb cyclischer Gruppirungen nicht vorzukommen; vielmehr scheint es Regel zu sein, dass jedes Kohlenstoffatom eines Ringes mindestens eine Valenz zur Bindung von Wasserstoff oder einem ausserhalb des Ringes befindlichen Substituens verfügbar hat.

Die nächstliegende Annahme, dass in den ungesättigten isocyclischen Verbindungen Doppelbindung zwischen Nachbarkohlenstoffatomen des Ringes eingetreten sei, steht mit dem Verhalten der Verbindungen aus den Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} durchaus in Einklang. Diese Verbindungen addiren Halogene und Halogenwasserstoffsäuren mit Leichtigkeit; die Säuren dieser Reihen entfärben Kaliumpermanganat, wie ungesättigte Säuren der Fettreihe (vgl. Bd. I, S. 493); in allen Stücken verhalten sich die isocyclischen Repräsentanten dieser Reihen wie aliphatische ungesättigte Verbindungen, deren Molecüle Doppelbindungen enthalten; man kann sie daher als alicyclische, ungesättigte Verbindungen bezeichnen. Beispiele solcher Verbindungen geben die folgenden Formeln:

```
         CH2                      H   CO2H
       /     \                     \ /
     HC       CH2                   C
     ‖        |                   /   \
     HC ----- CH2               HC     CH
                                ‖      ‖
                                HC     CH   .
                                  \   /
                                    C
                                   / \
                                  H   CO2H
```

Anders werden die Verhältnisse, wenn wir zu den einkernigen cyclischen Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung C_nH_{2n-6} bezw. zu ihren Abkömmlingen übergehen. Es soll hier zunächst nur von denjenigen Kohlenwasserstoffen die Rede sein, welche keine Seitenketten oder nur gesättigte Seitenketten enthalten, bei welchen es mithin zur Ueberführung in die cyclische Grenzreihe C_nH_{2n} des Hinzutritts von sechs Wasserstoffatomen an Ringkohlenstoffatome bedürfen würde. Gemäss der oben erwähnten Regel, dass jedes Kohlenstoffatom eines Ringes mindestens eine Valenz zur Bindung von Wasserstoff freibehält, sind cyclische Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_4H_2 und C_5H_4 nicht bekannt; erst beim Sechskohlenstoffring kann dieser Bedingung durch einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_nH_{2n-6} genügt werden. Der Kohlenwasserstoff C_6H_6 ist demgemäss der einfachste cyclische Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-6}; will man den Unterschied in der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs, welcher Benzol genannt

wird, von der Constitution des entsprechenden gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffs — des Hexamethylens — ebenfalls durch das Vorhandensein von Doppelbindungen ausdrücken, so kommt man für das Benzol zu der Formel:



Aber das Benzol selbst sowohl, wie auch seine durch Eintritt von gesättigten Seitenketten sich ableitenden Homologen und die durch Eintritt anderer einwerthiger Gruppen bezw. Atome gebildeten Substitutionsprodukte, zeigen nun durchaus nicht das Verhalten jener aliphatischen ungesättigten Verbindungen, in deren Molecülen wir Doppelbindungen annehmen.

Zunächst ist zu betonen, dass das charakteristische Additionsbestreben der ungesättigten Verbindungen bei dem Benzol und seinen Substitutionsprodukten nur wenig hervortritt, ohne dass es freilich ganz aufgehoben wäre. Es gelingt z. B. zwar, Brom an Benzol zu addiren und so die Verbindung $C_6H_6Br_6$ herzustellen; aber dieser Vorgang spielt sich keineswegs so prompt und so glatt ab, wie die Vereinigung von Aethylenkohlenwasserstoffen mit Brom. Während man ferner bei ungesättigten Säuren das Additionsbestreben der ungesättigten Kohlenstoffatome in der Fähigkeit, Kaliumpermanganat fast momentan zu entfärben, erkennt (vgl. Bd. I, S. 493), sind die Carbonsäuren des Benzols, wie $C_6H_5(CO_2H)$, $C_6H_4(CO_2H)_2$ etc., gegen Kaliumpermanganat unempfindlich.

Wenn demnach einerseits den Benzolkörpern gewisse Eigenschaften der aliphatischen ungesättigten Substanzen abgehen, so kommen ihnen andererseits manche Charakterzüge zu, welche man bei Verbindungen der Fettreihe überhaupt nicht beobachtet hat. So besitzen sie die Fähigkeit, bei der Behandlung mit Salpetersäure Wasserstoff in glatter Reaction gegen die Nitrogruppe $—NO_2$, bei der Behandlung mit Schwefelsäure gegen die Sulfogruppe $—SO_3H$ auszutauschen; Benzol z. B. kann glatt in Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ oder Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$, in Benzolsulfosäure $C_6H_5(SO_3H)$ oder Benzoldisulfosäuren $C_6H_4(SO_3H)_2$ verwandelt werden.

Endlich besitzen die Verbindungen, welche aus dem Benzol oder seinen Homologen durch Eintritt gewisser typischer Substituenten an Stelle von Wasserstoffatomen des cyclischen Kernes entstehen, in vielen Fällen durchaus anderen Charakter als die auf analoge Weise abgeleiteten Verbindungen der Fettreihe. Die Hydroxylderivate z. B., wie $C_6H_5(OH)$, $C_6H_4(CH_3)(OH)$, $C_6H_4(OH)_2$ etc., zeigen nicht eigentlichen „Alkoholcharakter", sondern verhalten sich in manchen Beziehungen wesentlich abweichend von den wirklichen Alkoholen; die Amidoderivate, wie

$C_6H_5(NH_2)$, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$, $C_6H_4(NH_2)_2$ etc., reagiren in wichtigen Punkten völlig verschieden von den aliphatischen Aminen.

So bietet sich uns hier eine Gruppe — und, wie gleich bemerkt sei, eine überaus wichtige und umfangreiche Gruppe —, deren Glieder durch ganz eigenthümliche chemische Charakterzüge ausgezeichnet sind. Verbindungen dieser Gruppe hatte man zuerst aus vegetabilischen Substanzen von aromatischem Geruch abgeschieden und seinerzeit, als zur Beurtheilung ihrer Constitution noch keine Anhaltspunkte vorlagen, als „aromatische Verbindungen" zusammengefasst. Diese Bezeichnung wurde dann auch für die zahlreichen, später aufgefundenen Verbindungen beibehalten, welche sich chemisch jenen aus aromatischen Pflanzensubstanzen gewonnenen Körpern ähnlich verhielten; so bezeichnen wir denn heute noch die Benzolabkömmlinge als „aromatische Verbindungen" und jene ihnen eigenthümliche chemische Signatur, welche in den obigen Bemerkungen angedeutet wurde, als „aromatischen Charakter".

Eine eingehendere Schilderung des „aromatischen Charakters" sowie eine Besprechung der Versuche, ihn durch Formeln zu erklären, wird später (5. Kapitel, S. 41 ff.) gegeben werden. Hier sollte zunächst nur darauf hingewiesen werden, dass unter den isocyclischen Verbindungen manche zwar in ihrem chemischen Verhalten den aliphatischen Verbindungen — gesättigten bezw. ungesättigten — gleichen, dass dagegen eine grosse Zahl isocyclischer Verbindungen, welche ihrer Zusammensetzung nach als „ungesättigt" zu bezeichnen sind, durch gewisse hervorstechende, gemeinsame Eigenthümlichkeiten von den aliphatischen und alicyclischen Verbindungen scharf unterschieden ist, wodurch sich ihre Zusammenfassung zu einer besonderen Gruppe rechtfertigt.

Der Ringschluss an sich bewirkt demnach nicht das Auftreten chemischer Eigenschaften, welche nicht auch bei Verbindungen mit offenen Ketten beobachtet würden; ein gewisser Sättigungszustand des cyclischen Systems muss hinzutreten, um chemische Charakterzüge zu bedingen, welche den aliphatischen Verbindungen fremd sind.

Es mag gleich hervorgehoben werden, dass unter den isocyclischen Systemen ausser dem Benzolkern noch kein einziges gefunden ist, dessen Abkömmlinge „aromatischen" Charakter besitzen. Dagegen kennt man eine ziemlich grosse Zahl von „heterocyclischen" Systemen, welche analog dem Sechskohlenstoffring in gesättigtem Zustand aliphatische Eigenschaften zeigen, bei einem gewissen niederen Sättigungszustand dagegen zu Trägern „aromatischer" Functionen werden.

Auf Grund des chemischen Verhaltens könnte man demnach die cyclischen Verbindungen in drei Abtheilungen sondern:

1. Gesättigte cyclische Verbindungen von aliphatischem Charakter: Gesättigte alicyclische Verbindungen.

2. Ungesättigte cyclische Verbindungen von aliphatischem Charakter: Ungesättigte alicyclische Verbindungen.
3. Ungesättigte cyclische Verbindungen von aromatischem Charakter: Aromatische Verbindungen.

Eintheilung der isocyclischen Verbindungen.

Im vorigen Abschnitt sind wir zu einer Eintheilung gelangt, welche sich auf das chemische Verhalten der isocyclischen Verbindungen stützt. Allein es empfiehlt sich aus praktischen Gründen nicht, diese Eintheilung ihrer Besprechung zu Grunde zu legen. Die gesättigten cyclischen Verbindungen — wenigstens die vom Sechskohlenstoffring sich ableitenden — sind zum grossen Theil aus „aromatischen" Verbindungen erhalten worden; das Verständniss ihrer Bildungsweisen wie auch ihres gesammten Verhaltens setzt die Kenntniss der entsprechenden, durch geringeren Sättigungsgrad ausgezeichneten „aromatischen" Körper voraus. Während sich für die Darstellung der Fettreihe das natürliche Princip, von gesättigten Verbindungen zu weniger gesättigten überzugehen, auch als zweckmässig erweist, ist es bei der Besprechung cyclischer Verbindungen in der Regel geboten, umgekehrt vorzugehen.

Auch andere Eintheilungsweisen, welche auf irgend ein „Princip" gegründet werden, führen zu Unzuträglichkeiten. Wollte man beispielsweise die Kohlenstoffringe nach der Anzahl ihrer Glieder classificiren, so müsste man zwischen die einstweilen sehr geringe Zahl von Derivaten des Siebenringes einerseits und die ebenfalls noch nicht gar zu viel studirten Gruppen des Drei-, Vier- und Fünfrings die gewaltige Schaar der Sechsring-Abkömmlinge trennend dazwischen treten lassen, während die genannten kleineren Gruppen naturgemäss durch Gleichartigkeit der Entstehungsweisen und Umwandlungen zusammengehören.

Will man derlei Unzuträglichkeiten vermeiden, Verwandtes möglichst zusammenfassen und das Verständniss nicht dadurch erschweren, dass häufig auf später zu beschreibende Verbindungen Bezug genommen werden muss, so empfiehlt es sich, einstweilen von einer principiell begründeten Systematik abzusehen und sich wesentlich durch didaktische Gesichtspunkte leiten zu lassen. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse erscheint es uns für die Besprechung der isocyclischen Verbindungen zweckmässig, das gesammte Gebiet in die vier folgenden Hauptgruppen zu theilen:

A. Die Abkömmlinge der Kohlenstoffringe mit Ausschluss des Sechskohlenstoffrings (Gruppen des Tri-, Tetra-, Penta- und Heptamethylens).
B. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsderivate (Einkernige aromatische Verbindungen).
C. Die hydrirten einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge (Einkernige alicyclische Abkömmlinge des Sechsrings oder einkernige hydroaromatische Verbindungen).

D. Die mehrkernigen Benzolabkömmlinge und ihre Hydroderivate (Mehrkernige Abkömmlinge des Sechsrings von aromatischem und alicyclischem Charakter).

Diese Eintheilung wird im Folgenden zu Grunde gelegt. Die Gruppen B und D, welche wichtige, in ihrer Constitution schon völlig klar gelegte Naturstoffe und zahllose synthetisch gewonnene Körper enthalten, sind am längsten studirt und unter dem mächtigen Impuls von KEKULÉ's überaus fruchtbringender Benzoltheorie durch zahlreiche Forscher so eingehend untersucht, dass sie kaum von irgend einem anderen Gebiet der organischen Chemie in Bezug auf die Detaillirung des Ausbaues erreicht werden. Naturstoffe, welche mit Sicherheit der Gruppe A zugerechnet werden können, hat man bisher nicht aufgefunden; diese theoretisch sehr interessante Gruppe umfasst daher lediglich Produkte der Synthese und hat einstweilen nur bescheidenen Umfang, da die Methoden zur Synthese ihrer Glieder, deren Ausbildung von W. H. PERKIN jun. wesentlich gefördert ist, meist erst im Laufe des letzten Jahrzehnts aufgefunden worden sind. Die neuere Forschung wendet sich dieser Gruppe und der Gruppe C mit besonderem Interesse zu. In letztere Gruppe gehören interessante natürliche Stoffe (Terpene, Campherarten, zuckerähnliche Verbindungen), an deren Aufklärung zur Zeit eifrig gearbeitet wird; andererseits rundet sie sich durch synthetische Untersuchungen, welche namentlich A. v. BAEYER in erfolgreichster Weise inaugurirte, mehr und mehr ab.

A. Die Abkömmlinge der Kohlenstoffringe mit Ausschluss des Sechskohlenstoffrings.

Zweites Kapitel.

Die Gruppen des Trimethylens und Tetramethylens.

Trimethylen- oder Cyclopropan-Gruppe.

Das **Trimethylen**[1] $CH_2—CH_2$ (über CH_2 geschlossen) *(Cyclopropan)* — der denkbar einfachste cyclische Kohlenwasserstoff — wurde, nachdem frühere Versuche zu seiner Isolirung erfolglos verlaufen waren (vgl. S. 5), 1882 von A. Freund durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid $CH_2Br·CH_2·CH_2Br$ (Bd. I, S. 550—551) dargestellt; bequemer bewirkt man die Bromentziehung, indem man 10 g Trimethylenbromid mit 15—20 g 75 procentigem Weingeist und 12 g Zinkstaub auf 50—60° erhitzt; man gewinnt unter diesen Bedingungen etwa 1 Liter Trimethylen. Das Trimethylen ist ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas, riecht ähnlich dem Propylen und verflüssigt sich bei einem Druck von 5—6 Atmosphären.

Obgleich das Trimethylen nur einfache Bindungen in seinem Molecül enthält, ist es doch verhältnissmässig leicht zu Additionsreactionen bereit. So giebt es beim Einleiten in rauchende Jodwasserstoffsäure normales Propyljodid $CH_3·CH_2·CH_2J$, beim Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure (neben flüssigen Kohlenwasserstoffen) eine Lösung von Propylschwefelsäure, welche dann bei der Destillation mit Wasser normalen Propylalkohol liefert; von Brom wird es zwar keineswegs so leicht und vollständig absorbirt, wie das ihm isomere gewöhnliche Propylen $CH_2:CH·CH_3$ (Bd. I, S. 447), vereinigt sich indess immerhin damit im Sonnenlicht nach kurzer Zeit unter Rückbildung von Trimethylenbromid. Letztere Reaction ist entscheidend für die Deutung seiner Constitution. Da sich ferner das Trimethylen im Gegensatz zu eigentlichen

[1] A. Freund, J. pr. [2] **26**, 367 (1882). — Gustavson, J. pr. [2] **36**, 300 (1887). Ber. **23 c**, 768 (1890). — G. Wagner, Ber. **21**, 1236 (1888). — Tornöe, Ber. **21**, 1283 (1888). — Moltschanowsky, Ber. **22 c**, 250 (1889). — Berthelot, Compt. rend. **118**, 1009, 1115 (1894).

„ungesättigten“ Kohlenwasserstoffen als unempfindlich gegen Kaliumpermanganat erweist, so darf man trotz seines Additionsvermögens eine Doppelbindung in seinem Molecül nicht annehmen (vgl. auch unten die spectrometrische Untersuchung des Dichlortrimethylens), muss dasselbe vielmehr auf die im Dreikohlenstoffring herrschende beträchtliche Spannung zurückführen (vgl. S. 5; ferner Bd. I, S. 564—565). — Abweichend vom Brom wirkt Chlor auf Trimethylen: es erzeugt Substitutionsprodukte.

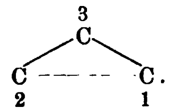
Dichlortrimethylen[1] $C_3H_4Cl_2$ *(Dichlorcyclopropan)* — durch Einwirkung von Chlor auf Trimethylen im zerstreuten Tageslicht erhalten — ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 75—76°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·206, riecht angenehm, wird von Zinkstaub und Alkohol kaum angegriffen und vereinigt sich mit Brom im directen Sonnenlichte zu dem Dibromid $C_3H_4Cl_2Br_2$. Aus der spectrometrischen Untersuchung des Dichlortrimethylens kann der Schluss gezogen werden, dass es eine Doppelbindung nicht enthält.

Unter den Derivaten des Trimethylens sind besonders die **Carbonsäuren** untersucht.

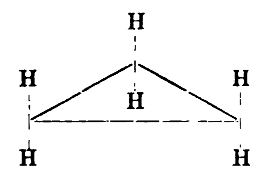
Für Monosubstitutionsprodukte des Trimethylens bietet die Theorie nur eine Structurmöglichkeit; für Disubstitutionsprodukte ergeben sich dagegen zwei Möglichkeiten:

$$\overset{CH_2}{CH_2 \text{---} CX_2} \qquad \overset{CH_2}{CHX \text{---} CHX},$$

welche man als „1.1-Derivat“ und „1.2-Derivat“ von einander unterscheiden kann, indem man die einzelnen Ringkohlenstoffatome sich numerirt denkt:

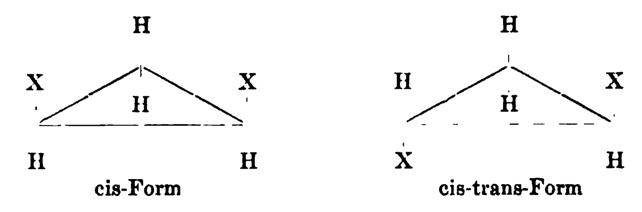


Für die 1.2-Derivate besteht indess noch die Möglichkeit des Auftretens in stereoisomeren Modificationen. Construirt man nämlich das Trimethylenmolecül am Modell, so findet man, dass von den sechs Wasserstoffatomen sich drei auf der einen Seite der durch die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome gelegten Ebene befinden müssen, drei auf der anderen. Die Verhältnisse liegen hier durchaus analog, wie in dem früher besprochenen Falle der Trithioaldehyde (Bd. I, S. 422—423); wir können daher das dort benutzte Schema:



[1] Gustavson, Ber. 23c, 768 (1890). J. pr. [2] 42, 495 (1890). — Brühl, Ber. 25, 1954 (1892).

auch für die Darstellung der räumlichen Verhältnisse des Trimethylenmoleculs benutzen, indem wir uns in den Ecken des Dreiecks die Kohlenstoffatome ergänzen. Es leuchtet nun sofort ein, dass ein 1.2-Diderivat die beiden Configurationen:



annehmen kann. In der That hat man die entsprechende Dicarbonsäure in zwei Formen — einer „maleïnoïden" und einer „fumaroïden" (vgl. Bd. I, S. 688 Anm. 2) — kennen gelernt.

In analoger Weise bieten sämmtliche gesättigten Ringsysteme für gewisse Structurfälle die Möglichkeit mehrerer Configuratioen, die in ähnlicher Beziehung zu einander stehen. wie die cis- und cis-trans-Form stereoisomerer Aethylenderivate (vgl. Bd. I, S. 86). Die Zahl der beobachteten Fälle von Raumisomerie, welche auf diese Verhältnisse zurückzuführen sind, ist bereits recht erheblich (vgl. z. B.: S. 19—20, 24, 29).

Trimethylencarbonsäure[1] $C_3H_5 \cdot CO_2H$ *(Cyclopropancarbonsäure)* — isomer mit den Crotonsäuren, der Methakrylsäure und der noch unbekannten Vinylessigsäure (vgl. Bd. I, S. 501) — entsteht beim Erhitzen der Trimethylen-1.1-dicarbonsäure (vgl. unten) neben Butyrolacton, schmilzt bei +18—19°, siedet bei 182—184° und ist in Wasser etwas löslich. Ihr Aethylester $C_3H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bildet ein farbloses Oel, siedet bei 133—134° und wird beim Kochen mit Brom nur sehr schwer angegriffen.

Trimethylen-1.1-dicarbonsäure[2] $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> C(CO_2H)_2$ *(Cyclopropandicarbonsäure,* Vinaconsäure) wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester (vgl. Bd. I, S. 792) und Verseifung ihres so entstandenen Diäthylesters erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in Prismen, schmilzt wasserfrei bei 139°, ist in Wasser sehr leicht, in Aether bedeutend weniger löslich; ihr saures Bariumsalz $(C_5H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$, welches sehr krystallisationsfähig ist, verliert bei

---

[1] Fittig u. Roeder, Ann. **227**, 25 (1885). — W. H. Perkin jun., Ber. **17**, 57 (1884); **18**, 1738 (1885). Journ. Soc. **47**, 815 (1885).

[2] Fittig u. Roeder, Ann. **227**, 13, 25 (1885). — W. H. Perkin jun., Ber. **17**, 54, 324 (1884); **18**, 1734 (1885); **19**, 1049 (1886). Journ. Soc. **47**, 807 (1885). — Fittig u. Marburg, Ber. **18**, 3413 (1885). — Buchner, Ber. **23**, 704 (1890). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 477 (1892).

100° 3 Mol. Krystallwasser. Sie vereinigt sich sehr leicht mit Bromwasserstoff zu Bromäthylmalonsäure:

$$\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}\!\!>\!C(CO_2H)_2 + HBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ CO_2H\end{array},$$

addirt in analoger Weise Wasser beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Carbobutyrolactonsäure (Bd. I, S. 792) und fixirt auch Brom in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines Dibromids $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$. Dagegen wird sie in alkalischer Lösung weder von Natriumamalgam reducirt, noch auch von kaltem Kaliumpermanganat oxydirt; man darf daher in ihrem Molecül eine Doppelbindung — entsprechend der früher für die Säure in Betracht gezogenen Formel einer Vinylmalonsäure $CH_2:CH\cdot CH(CO_2H)_2$ — nicht annehmen; dieser Schluss wird auch durch die physikalische Untersuchung ihres Diäthylesters, sowie durch den Umstand bestätigt, dass die freie Säure — analog den zweifach substituirten Malonsäuren (vgl. Bd. I, S. 655) — mit concentrirter Salpetersäure keine Kohlensäure entwickelt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Kohlensäure ab und liefert neben Butyrolacton die Trimethylenmonocarbonsäure (S. 18). — Der Diäthylester $\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}\!\!>\!C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ ist ein farbloses Oel, siedet bei 213° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·065.

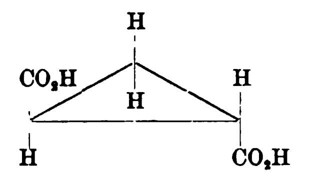
Trimethylen-1.2-dicarbonsäuren[1] $CH_2\!<\!\begin{array}{l}CH(CO_2H)\\ |\\ CH(CO_2H)\end{array}$. Die cis-Modification:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ H & & H \\ & H & \\ CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

— maleïnoïde Trimethylendicarbonsäure — entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus der 1.1.2-Tricarbonsäure und aus der 1.1.2.2-Tetracarbonsäure des Trimethylens (vgl. S. 20—21). Sie bildet glasglänzende, prismatische Krystalle, schmilzt bei 139°, ist in Wasser sehr leicht löslich, bleibt bei mehrtägigem Stehen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unverändert und wird durch Kochen mit Acetylchlorid glatt in ihr Anhydrid $CH_2\!<\!\begin{array}{l}CH-CO\\ |\\ CH-CO\end{array}\!\!>\!O$ über-

[1] Conrad u. Guthzeit, Ber. 17, 1187 (1884). — Guthzeit u. Dressel, Ann. **256**, 197 (1889). — W. H. Perkin jun., Ber. **19**, 1057 (1886). — Buchner, Ber. **23**, 701 (1890). — Buchner u. Witter, Ber. **23**, 2583 (1890). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 477 (1892).

geführt, welches aus Aether in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 57° schmilzt und beim Erhitzen mit Wasser auf 140° die Säure regenerirt; ihr Calciumsalz bildet seidenglänzende Krystalle und ist im lufttrockenen Zustand wasserfrei. — Die cis-trans-Modification:



— fumaroïde Trimethylendicarbonsäure — entsteht in Form ihres Dimethylesters (neben dem Ester der Glutaconsäure, Bd. I, S. 695), wenn man das Additionsprodukt von Akrylsäureester an Diazoessigester (ein Pyrazolinderivat, s. dort) durch Erhitzen zersetzt (vgl. Bd. I, S. 843):

$$CH_2:CH\cdot CO_2\cdot CH_3 + CHN_2\cdot CO_2\cdot CH_3 = C_3H_4N_2(CO_2\cdot CH_3)_2$$

$$= CH_2\langle\begin{matrix}CH-CO_2\cdot CH_3\\ |\\ CH-CO_2\cdot CH_3\end{matrix} + N_2;$$

die Säure krystallisirt aus Wasser wasserfrei, schmilzt bei 175°, ist in Wasser weniger leicht löslich als die cis-Säure, destillirt, ohne dass Wasserabspaltung bemerkbar wäre, und wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht in ein Anhydrid übergeführt; aus letzterem Umstand folgert man ihre Configuration. — Eine Umlagerung der beiden Modificationen in einander ist bisher nicht gelungen. Beide Säuren sind unempfindlich gegen nascirenden Wasserstoff und gegen Kaliumpermanganat, demnach zweifellos gesättigte Säuren.

Trimethylentricarbonsäuren[1] *(Cyclopropantricarbonsäuren)* sind unter Benutzung der folgenden Reactionen:

$$\begin{matrix}C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHBr\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} + CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2NaBr + \begin{matrix}C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\rangle C(CO_2\cdot C_2H_5)_2,$$

Trimethylen-1.1.2-tricarbonsäureester

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO_2\cdot CH\\ \|\\ CH_3\cdot CO_2\cdot CH\end{matrix} + CHN_2\cdot CO_2\cdot CH_3 = N_2 + \begin{matrix}CH_3\cdot CO_2\cdot CH\\ |\\ CH_3\cdot CO_2\cdot CH\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2\cdot CH_3,$$

Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäureester

ferner durch Kohlensäureabspaltung aus Tetracarbonsäuren erhalten worden; durch die Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte

[1] Conrad u. Guthzeit, Ber. **17**, 1185 (1884). — W. H. Perkin jun., Ber. **17**, 1654 (1884). Journ. Soc. **47**, 826 (1885). — Schacherl, Ann. **229**, 95 (1885). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 903 (1888). — Buchner, Ber. **21**, 2637 (1888). — Buchner u. Witter, Ber. **23**, 2583 (1890). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 577 (1892).

Säureester sind auch Tricarbonsäuren dargestellt, welche sich von Homologen des Trimethylens ableiten[1].

Trimethylentetracarbonsäuren[2] *(Cyclopropantetracarbonsäuren)* wurden durch die Reactionen:

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHBr \\ | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHBr \end{matrix} + CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + \begin{matrix} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \\ | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \end{matrix}\!\!>\! C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$

Trimethylen-1.1.2.3-tetracarbonsäure,

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix} + Br_2 = 2\,NaBr + CH_2\!<\!\begin{matrix} C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

(vgl. Bd. I, S. 706—707) — Trimethylen-1.1.2.2-tetracarbonsäure

zugänglich.

Methyltrimethenyldicarbonsäure[3] $CH_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C\cdot CO_2H \\ \| \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(Methylcyclopropendicarbonsäure)* sei als Beispiel einer Säure mit ungesättigtem Dreikohlenstoffring angeführt. Sie wurde aus Bromisodehydracetsäureester durch Kochen mit Kali erhalten — ein Vorgang, der durch Gleichungen folgender Art verständlich wird:

$$\begin{matrix} CH_3{-}C{-}O{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ C_2H_5\cdot CO_2{-}C{-}C{=}CBr \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CH_3\cdot CO \qquad CO\cdot OK \\ | \qquad\qquad | \\ C_2H_5\cdot CO_2{-}CK{-}C{=}CBr \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

$$= CH_3\cdot CO\cdot OH + \begin{matrix} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHK \quad CBr\cdot CO\cdot OK \\ \searrow \swarrow\!\!\!/ \\ C(CH_3) \end{matrix} ;$$

$$KBr + \begin{matrix} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH{-}C\cdot CO\cdot OK \\ \searrow \swarrow\!\!\!/ \\ C\cdot CH_3 \end{matrix}$$

Schmelzpunkt: 200°; K = 0·058. Sie addirt Brom beim Erwärmen zu einem Dibromid, geht dagegen beim Erwärmen mit Brom w a s s e r unter Aufspaltung der Kette in Oxalbrombuttersäure über:

$$CH_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C\cdot CO_2H \\ \| \\ C\cdot CO_2H \end{matrix} + BrOH = CH_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix} CHBr\cdot CO_2H \\ CO\cdot CO_2H \end{matrix}.$$

Ketonsäuren[4] der Trimethylengruppe hat man gewonnen, indem man bei

---

[1] Buchner u. Witter, Ber. **27**, 868 (1894). — Buchner u. Dessauer, ebenda 877, 879.

[2] Perkin jun., Ber. **17**, 1652 (1884). Journ. Soc. **47**, 822 (1885). — Schacherl, Ann. **229**, 89 (1885). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 903 (1888). — Guthzeit u. Dressel, Ann. **256**, 194 (1889). — Buchner u. Witter, Ber. **23**, 2584 (1890). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 477 (1892).

[3] Feist, Ber. **26**, 750, 759 (1893).

[4] W. H. Perkin jun., Ber. **16**, 2136 (1883); **17**, 324, 1440 (1884); **19**, 1247 (1886). Journ. Soc. **47**, 829 (1885). — Freer u. Perkin, Journ. Soc. **51**, 820 (1887). — Lipp, Ber. **22**, 1210 (1889). — Perkin u. Freer, Ber. **19**, 2561 (1886); **22** c, 502 (1889). — Marshall u. Perkin, Journ. Soc. **59**, 853 (1891). — Perkin u. Stenhouse, Journ. Soc. **61**, 67 (1892).

analogen Reactionen, wie sie auf den letzten Seiten häufiger erwähnt wurden, statt des Malonsäureesters den Acetessigester benutzte, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot Br \\ | \\ CH_2\cdot Br \end{matrix} + 2\,CHNa\begin{matrix} \diagup CO\cdot CH_3 \\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix} \diagup CO\cdot CH_3 \\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + CH_2\begin{matrix} \diagup CO\cdot CH_3 \\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}.$$

Acetyltrimethylencarbonsäureester

Wenn man den Ester, dessen Bildung in der eben gegebenen Gleichung wiedergegeben ist, verseift und die so erhaltene freie Acetyltrimethylencarbonsäure erhitzt, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung das **Acetyltrimethylen**[1] $CH_3\cdot CO\cdot CH\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ *(Aethanoyl-Cyclopropan)* — ein farbloses, leicht bewegliches Oel von angenehmem Geruch, das bei 112—113° siedet; von Natriumamalgam wird es zu Methylpropylcarbinol und Dimethyldipropylglykol reducirt, mit Bromwasserstoff verbindet es sich leicht zu Acetopropylbromid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$; beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 100° im Rohr wird es in Acetopropylalkohol (vgl. Bd. I, S. 874) übergeführt; das Oxim $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)-CH\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ schmilzt bei 50—51°.

Salze einer **Ammoniumbase**[2], welche vielleicht den Dreikohlenstoffring enthält, sind aus dem Trimethyl-allyl-ammoniumbromid $(CH_3)_3(C_3H_5)NBr$ gewonnen. Entzieht man dem Dibromid desselben nämlich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge zwei Molecüle Bromwasserstoff, so entsteht ein quaternäres Ammoniumbromid, welches als Trimethyl-cyclopropenyl-ammoniumbromid $(CH_3)_3NBr\cdot CH\begin{matrix} \diagup CH \\ \| \\ \diagdown CH \end{matrix}$ $[=(CH_3)_3NBr\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br-2\,HBr]$ und nicht als Trimethyl-propargyl-ammoniumbromid $(CH_3)_3NBr\cdot CH_2\cdot C{:}CH$ aufgefasst wird, da es nur zwei Atome Brom addirt.

Tetramethylen- oder Cyclobutan-Gruppe.

Es sind fast ausschliesslich Untersuchungen von W. H. Perkin jun. und seinen Schülern, denen man die Kenntniss von Tetramethylenderivaten verdankt. Auch in dieser Gruppe sind wieder die Carbonsäuren die bestuntersuchten Repräsentanten; man erzielte ihre Bildung durch passende Modificationen der Malonsäureester-Synthese, deren Anwendbarkeit für die Synthese von Kohlenstoffringen schon durch zahlreiche im vorigen Abschnitt erwähnte Bildungsweisen von Trimethylenderivaten erläutert ist; z. B.:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2\cdot Br \\ \diagdown CH_2\cdot Br \end{matrix} + CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$

oder:

$$CH_2Cl\cdot CH_2Cl + 2\,CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} CH_2-CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2-CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CH_2-CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2-CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,Br = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2-C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

---

[1] W. H. Perkin jun., Ber. **17**, 1440 (1884). Journ. Soc. **47**, 834 (1885). — Lipp, Ber. **22**, 1210 (1889). — Marshall u. Perkin, Journ. Soc. **59**, 853 (1891).

[2] Partheil, Ber. **22**, 3319 (1889). Ann. **268**, 160 (1891).

Dagegen hat sich auffallender Weise die Acetessigester-Synthese, welche für die Gewinnung von Trimethylenderivaten ebenfalls gute Dienste leistete (vgl. S. 21—22), zum Aufbau des Vierkohlenstoffrings nicht benutzen lassen; denn die Reaction von Trimethylenbromid auf Natracetessigester[1] verläuft nicht nach der Gleichung:

$$CH_2\langle{CH_2\cdot Br \atop CH_2\cdot Br} + CH_2\langle{CO\cdot CH_3 \atop CO_2\cdot C_2H_5} = 2HBr + CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C\langle{CO\cdot CH_3 \atop CO_2\cdot C_2H_5},$$

sondern vielmehr in folgender Weise:

$$CH_2\langle{CH_2\cdot Br \atop CH_2\cdot Br} + {OH—C—CH_3 \atop CH—CO_2\cdot C_2H_5} = 2HBr + CH_2\langle{CH_2—O \atop CH_2—C}\rangle C—CH_3 \; (C\langle CO_2\cdot C_2H_5).$$

Eine so leichte Sprengbarkeit des Rings durch Aufnahme von Brom etc. und namentlich von Bromwasserstoff, wie sie das Trimethylen und einige Derivate desselben zeigen (vgl. S. 16, 19, 21, 22), ist für Glieder der Tetramethylengruppe nicht beobachtet[2]. So bleibt z. B. bei der Behandlung des Acetyltetramethylens $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ mit all den Reagentien, von welchen S. 22 angegeben ist, dass sie den Kohlenstoffring des Acetyltrimethylens sprengen, der Vierkohlenstoffring unverändert. In Uebereinstimmung mit theoretischen Erwägungen scheint mithin die Spannung im Vierkohlenstoffring geringer als im Dreikohlenstoffring zu sein (vgl. S. 5).

Der Stammkörper der Gruppe — das **Tetramethylen** oder *Cyclobutan* selbst — ist einstweilen noch nicht bekannt; man konnte seine Bildung erwarten, wenn man in der Monocarbonsäure ${CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$ die Carboxylgruppe durch Erhitzen des Calciumsalzes mit gelöschtem Kalk abspaltete, erhielt aber in dieser Reaction[3] neben complexen Produkten (Ketonen) Aethylen, Wasserstoff und Methan. — Dagegen ist das nächsthöhere Homologe — **Methyltetramethylen**[4] ${CH_2—CH\cdot CH_3 \atop CH_2—CH_2}$ (*Methylcyclobutan*) — durch Behandeln von γ-Pentylenbromid $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (Bd. I, S. 552) mit Natrium in Gegenwart von Toluol dargestellt; es siedet bei 39—42° und verbindet sich in der Kälte nicht mit concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Als **Hexabromtetramethylen**[5] ${CBr_2—CHBr \atop CHBr—CBr_2}$ wird eine Verbindung angesprochen, welche beim Einleiten von Acetylen in erhitztes Brom neben Acetylentetrabromid erhalten wird; sie bildet glänzende rhombische Blättchen, schmilzt bei 172—174°, verflüchtigt sich etwas über 250° in rothbraunen Dämpfen und ist in Alkohol wenig, in Benzol leicht löslich.

---

[1] Perkin, Ber. **19**, 2557 (1886). Journ. Soc. **51**, 702 (1887).

[2] Vgl. Perkin, Journ. Soc. **51**, 6 (1887). — Perkin u. Sinclair, Journ. Soc. **61**, 39 (1892).

[3] Colman u. Perkin, Journ. Soc. **51**, 229 (1887).

[4] Colman u. Perkin, Journ. Soc. **53**, 201 (1888).

[5] Sabanejew, Ber. **22c**, 249 (1889).

Tetramethylencarbonsäure[1] $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ (*Cyclobutancarbonsäure*) entsteht aus der 1.1-Dicarbonsäure (s. unten) durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen, bildet ein Oel, dessen Geruch etwas an den der hochsiedenden Fettsäuren erinnert, wird bei 0° nicht fest, siedet bei 191°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·055 und ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; K = 0·00182. Als wahre Carbonsäure ist sie durch Ueberführung in zahlreiche Derivate — Amid, Chlorid, Nitril etc. — charakterisirt; mit Brom reagirt sie im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur nicht; von Brom in Gegenwart von Phosphor wird sie in ein Substitutionsderivat — $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot CO_2H$ — übergeführt.

Tetramethylendicarbonsäuren[2] $C_4H_6(CO_2H)_2$ (*Cyclobutandicarbonsäuren*). Die 1.1-Dicarbonsäure $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2$ wird durch Verseifung ihres Esters, dessen Entstehung aus Trimethylenbromid und Malonsäureester durch die Gleichung auf S. 22 erläutert ist, gewonnen; sie schmilzt bei 158° unter Kohlensäureentwickelung und ist in Wasser, Aether und Benzol sehr leicht, in Chloroform und Ligroïn nahezu unlöslich; K = 0·0833; als gesättigte disubstituirte Malonsäure erweist sie sich dadurch, dass sie von Brom und Bromwasserstoff in der Kälte nicht angegriffen wird und mit conc. Salpetersäure keine Kohlensäure entwickelt (vgl. Bd. I, S. 655). Ihr Diäthylester siedet bei 220—221° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·048. — Die 1.2-Dicarbonsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH\cdot CO_2H \end{array}$$

ist in zwei stereoisomeren Formen bekannt; als cis-Modification entsteht sie durch Kohlensäureabspaltung aus der 1.1.2.2-Tetracarbonsäure (s. S. 25), krystallisirt aus Wasser in grossen farblosen Prismen, schmilzt bei 137—138°, besitzt die Dissociationsconstante K = 0·0066 und geht beim Kochen mit Acetylchlorid sehr leicht in das Anhydrid

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CO \\ | \qquad\quad | \qquad\quad \rangle O \\ CH_2-CH-CO \end{array}$$

über, welches bei etwa 75° schmilzt, bei 270—273° destillirt und durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Phosphor ein Dibromsubstitutionsprodukt liefert; die trans-Modification — K = 0·0028 — entsteht aus der cis-Säure durch 3—4-stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190°, bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 131°, wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht verändert, geht indessen durch Destillation bei gewöhnlichem Druck theilweise in das Anhydrid der cis-Säure über. — Als 1.3-Dicarbonsäure

$$\begin{array}{l} CO_2H\cdot CH-CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad CH_2-CH\cdot CO_2H \end{array}$$

wird eine Säure aufgefasst, deren Diäthylester bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureester in sehr kleiner Menge entsteht; sie schmilzt bei 170—171° und giebt ein bei 49—50° schmelzendes Anhydrid, das mit Wasser nicht die ursprüngliche, sondern eine viel leichter lösliche (vielleicht stereoisomere?) Säure vom Schmelzpunkt 138—139° liefert.

Tetramethylentetracarbonsäuren[3] $C_4H_4(CO_2H)_4$ (*Cyclobutantetracarbonsäuren*).

---

[1] Perkin, Ber. **16**, 1795 (1883). Journ. Soc. **51**, 8 (1887). — Colman u. Perkin, Journ. Soc. **51**, 228 (1887). — Freund u. Gudeman, Ber. **21**, 2694 (1888). — Perkin u. Sinclair, Journ. Soc. **61**, 36 (1892).

[2] Markownikow u. Krestownikow, Ber. **12**, 1489 (1879). Ann. **208**, 333 (1881). — Perkin, Ber. **16**, 1794 (1883); **26**, 2244 (1893). Journ. Soc. **51**, 2 (1887); **65**, 572 (1894). — Franchimont, Ber. **19**, 1051 (1886). — Markownikow, Ber. **23c**, 432 (1890). — Walker, Journ. Soc. **61**, 705 (1892). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 479 (1892).

[3] W. H. Perkin jun., Journ. Soc. **51**, 21 (1887); **65**, 580 (1894). Ber. **26**, 2244 (1893). — Guthzeit u. Dressel, Ann. **256**, 198 (1889).

Die 1.1.2.2-Tetracarbonsäure $\begin{array}{l} CH_2-C(CO_2H)_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C(CO_2H)_2 \end{array}$ entsteht durch Verseifung ihres Tetraäthylesters, dessen Bildung S. 22 durch Gleichungen erläutert wurde, und krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sehr leicht löslich ist, mit 2 Mol. Krystallwasser in dicken Prismen, die bei 198—203° unter Zersetzung in Kohlensäure und die 1.2-Dicarbonsäure (vgl. S. 24) schmelzen. — Der Tetraäthylester der 1.1.3.3-Tetracarbonsäure $(CO_2H)_2C\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$ ist durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Dicarboxylglutarsäureesters (Bd. I, S. 706—707) erhalten worden.

Als Dicarbonsäure eines Methyl-isopropyl-Tetramethylens: $\begin{array}{l} CH_2-C(C_3H_7)(CO_2H) \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C(CH_3)(CO_2H) \end{array}$ wird von einigen Forschern die Camphersäure aufgefasst; da diese Anschauung aber bisher noch keineswegs sicher begründet ist, zur Zeit sogar recht fraglich erscheint, so sei diese wichtige, durch Oxydation des Camphers entstehende Säure erst im Anschluss an den Campher selbst besprochen. Das Gleiche gilt für einige andere, vielleicht zur Tetramethylengruppe gehörige und auf ähnlichem Wege entstehende Säuren[1].

Tetramethylenaldehyd[2] $C_4H_7\cdot CHO$ *(Methylal-Cyclobutan)* — durch Destillation von tetramethylencarbonsaurem Calcium mit Calciumformiat erhältlich — ist ein farbloses Oel und siedet bei 115—117°.

Ketone[3] der Tetramethylengruppe sind durch Einwirkung des Chlorids der Monocarbonsäure auf Zinkalkyle gewonnen worden, z. B. das Acetyltetramethylen $C_4H_7\cdot CO\cdot CH_3$ *(Aethanoyl-Cyclobutan)*, welches ein farbloses, pfefferminzähnlich riechendes Oel darstellt, bei 134° siedet, in Wasser wenig löslich ist und ein bei 60—61° schmelzendes Oxim liefert. Aus den Ketonen hat man durch Reduction die entsprechenden secundären **Alkohole** und ditertiären **Glykole** erhalten.

Tetramethylenmethylamin[4] $C_4H_7\cdot CH_2\cdot NH_2$ ist aus dem Nitril der Monocarbonsäure durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt, siedet bei 82—83°, riecht stark basisch, reagirt alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an.

Drittes Kapitel.

Die Pentamethylen- oder Cyclopentan-Gruppe.

Bildungsweisen von Pentamethylenderivaten.

Die Reactionen, welche bisher zur Bildung von Cyclopentanderivaten[5] benutzt wurden, sind von dreierlei Art.

Man kann einerseits den Schluss des Fünfrings durch passende Anwendung der Malonester- und Acetessigester-Synthese bewirken — ein Weg, den Perkin jun. eingeschlagen hat, und der durch die folgenden Beispiele genügend erläutert sein wird:

[1] Vgl. Semmler, Ber. 25, 3348 (1892).
[2] Colman u. Perkin, Journ. Soc. 51, 238 (1887).
[3] Colman u. Perkin, Journ. Soc. 51, 236 (1887). — Perkin u. Sinclair, Journ. Soc. 61, 36 (1892).
[4] Freund u. Gudeman, Ber. 21, 2697 (1888). [5] Citate vgl. auf S. 28, 29, 32, 35.

a)
$$2\,\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\ C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}\!\!>CHNa + \begin{matrix}CHBr-CH_3\\ \diagdown CH_2\\ CH_2Br-CH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\\ C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH<^{CH_3}_{CH_2}\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$$
$$+ \begin{matrix}CH_3\cdot CO\\ C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}\!\!>CH_2 + 2\,NaBr.$$

b)
$$2(C_2H_5\cdot CO_2)_2CHNa + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$$
$$= 2\,NaBr + (C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$
$$CH_2<\!\!\begin{matrix}CH_2-CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\ CH_2-CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,Br = 2\,NaBr + CH_2<\!\!\begin{matrix}CH_2-C(CO_2\cdot C_2H_5)_2,\\ |\\ CH_2-C(CO_2\cdot C_2H_5)_2.\end{matrix}$$

Man erkennt leicht, dass bei Benutzung dieser Methode die Kohlenstoffatome eines Ringes aus mehreren Molecülen der Ausgangssubstanzen entnommen werden. Das Gleiche gilt für die Bildung eines Diketopentamethylendicarbonsäureesters durch Condensation von Glutarsäureester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat (Dieckmann):

$$CH_2<\!\!\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ CH_2\\ \\ CH_2\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot CO\\ |\\ C_2H_5\cdot O\cdot CO\end{matrix} = 2\,C_2H_5\cdot OH + CH_2<\!\!\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ CH-CO\\ |\quad\ \ |\\ CH-CO\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}.$$

Andererseits kann man, von Verbindungen der Fettreihe mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen ausgehend, den Ringschluss durch intramolecular verlaufende Reactionen zu Stande kommen lassen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH_2 & CO\cdot CH_3\\ | & |\\ CH_2 & CH_2\\ & \diagdown\ \diagup\\ & CH_2\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C & =C\cdot CH_3\\ | & |\\ CH_2 & CH_2\\ & \diagdown\ \diagup\\ & CH_2\end{matrix}$$ (vgl. Bd. I, S. 858);

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br + 2\,Na = \begin{matrix}CH_3\cdot CH- & -CH_2\\ | & |\\ CH_2 & CH_2\\ & \diagdown\ \diagup\\ & CH_2\end{matrix};$$

auch der oben unter b) durch Gleichungen ausgedrückte Vorgang gehört in seiner zweiten Phase zu dieser Gruppe von Reactionen. Von besonderer Bedeutung ist die von J. Wislicenus u. Hentzschel ausgeführte Synthese des Ketopentamethylens durch Destillation von adipinsaurem Calcium:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO\cdot O\\ |\\ CH_2-CH_2-CO\cdot O\end{matrix}\!\!>Ca = CaCO_3 + \begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>CO$$

geworden, da das Ketopentamethylen in den Untersuchungen von J. Wislicenus, Hentzschel u. Gärtner als Ausgangspunkt zur Gewinnung der einfachsten typischen Verbindungen des Fünfrings (vgl. S. 29) benutzt wurde. Der letzteren Reaction ähnlich ist die Bildung eines Keto-

pentamethylencarbonsäureesters durch Einwirkung von Natrium auf Adipinsäureester (DIECKMANN):

$$CH_2\begin{cases}CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ CH_2-CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{cases} = C_2H_5\cdot OH + CH_2\begin{cases}CH_2-CO\\ \quad\;\; |\\ CH_2-CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{cases}$$

und die Bildung einer Ketopentamethylendicarbonsäure, die neben Butantetracarbonsäure (vgl. Bd. I, S. 707—708) bei der Condensation von Aconitsäureester mit Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung entsteht (AUWERS) und wahrscheinlich einer weiteren Condensation des Butantetracarbonsäureesters entstammt:

$$\begin{array}{l}CO_2H\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \qquad\;\;|\\ CO_2H\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array} = \begin{array}{l}CO_2H\cdot CH\cdot CH_2\\ \qquad\;\;|\\ CO_2H\cdot CH\cdot CH_2\end{array}\!\!\!>CO + CO_2 + H_2O.$$

Ferner ist eine erhebliche Anzahl von Pentamethylenderivaten — und zwar stets halogenhaltigen — durch eigenthümliche Reactionen **aus den Einwirkungsprodukten von Halogenen auf gewisse Benzolderivate** erhalten worden. Bei diesen von ZINCKE und von HANTZSCH in Gemeinschaft mit ihren Schülern eingehend studirten Vorgängen wird mithin der Sechskohlenstoffring in den Fünfkohlenstoffring verwandelt; so liefert z. B. die Chloranilsäure durch Einwirkung von Chlor ein Tetrachlortetraketohexamethylen, welches beim Lösen in verdünnter Natronlauge in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure übergeht:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ OH\cdot C & & C\cdot Cl\\ Cl\cdot C & & C\cdot OH\\ & CO & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ CO & & CCl_2\\ CCl_2 & & CO\\ & CO & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CO-OH & \\ & C\cdot OH & \\ CCl_2 & & CCl_2\\ CO & - & CO \end{array}$$

Chloranilsäure — Tetrachlortetraketohexamethylen — Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.

Man wird sich diese überraschenden Processe durch vorübergehende Oeffnung des Sechsrings zur offenen Kette und darauf wieder folgenden Ringschluss:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CO & & CCl_2\\ CCl_2 & & CO\\ & CO & \end{array} + H_2O = \begin{array}{ccc} & CO\cdot OH & \\ CO & & CHCl_2\\ CCl_2 & & CO\\ & CO & \end{array} = \begin{array}{ccc} CO\cdot OH & & \\ C\!-\!OH & \longrightarrow & CCl_2\\ CCl_2 & & CO\\ & CO & \end{array}$$

zu erklären haben (vgl. S. 32, 34, ferner Bd. I, S. 976).

Die Constitutionsauffassung der Verbindungen, welche in der letzterwähnten Gruppe von Reactionen entstehen, gründet sich auf das eingehende Studium der Processe einerseits, durch welche sie aus Sechsring-Abkömmlingen entstehen, und andererseits der Processe, durch welche sie in einfachere Verbindungen der Fettreihe gespalten werden (vgl. Bd. I, S. 867—868, 976 u. 980). Wenn auch keineswegs ein Zweifel an der Berechtigung jener Formeln, welche die fraglichen Verbindungen als

Pentamethylenabkömmlinge erscheinen lassen, ausgesprochen werden soll, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass bislang keine derselben in eine Verbindung umgewandelt wurde, welche durch leicht übersehbare Bildungsprocesse und Spaltungsreactionen mit Sicherheit als Fünfring-Abkömmling charakterisirt ist. — Neuerdings werden auch einige Verbindungen, welche aus Pyridinderivaten — also aus Abkömmlingen des stickstoffhaltigen Sechsrings — entstehen, als Pentamethylenderivate aufgefasst[1].

Einzelne Glieder der Gruppe.

Das **Ketopentamethylen** $CO\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}$ (*Cyclopentanon*, Adipinketon), welches von J. Wislicenus u. Hentzschel 1889 synthetisch hergestellt wurde, ist S. 26—27 bereits als besonders wichtig hervorgehoben worden. Es ist unter den bisher bekannten Verbindungen die einfachste, welche eine Carbonylgruppe als Glied eines geschlossenen Ringes enthält, und wird damit zum typischen Vertreter jener interessanten Körperklasse der „Ringketone“ oder „Esoketoverbindungen“, in welche mit grösster Wahrscheinlichkeit der Campher und ähnliche Naturstoffe gehören. An Interesse gewinnt es noch dadurch, dass es sich bei der trockenen Destillation des Holzes bildet: es findet sich in dem bei der Rectification des rohen Holzgeistes gewonnenen Nachlauf und kann aus diesen „Holzölen“ in erheblicher Menge gewonnen werden. Es stellt eine leicht bewegliche, in Wasser ziemlich schwer lösliche Flüssigkeit von eigenthümlich pfefferminzartigem Geruch dar; Constanten und Citate s. Tabelle Nr. 45 auf S. 31. — Da es zum Ausgangspunkt für die Gewinnung vieler anderer Fünfring-Abkömmlinge gemacht ist, so erscheint die Begründung seiner Constitution besonders nothwendig. Als Carbonylverbindung erweist es sich durch die Fähigkeit zur Addition von Natriumbisulfit und von Blausäure und zur Bildung eines Oxims; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es in heftiger, sehr glatt verlaufender Reaction Glutarsäure:

$$CH_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO} + 3O = CH_2\langle{CH_2-CO\cdot OH \atop CH_2-CO\cdot OH}$$

— ein Vorgang, welcher offenbar mit jeden anderen, für eine Carbonylverbindung C_5H_8O möglichen Formel nicht vereinbar wäre.

Aus den Holzölen ist ferner ein Keton C_6H_8O isolirt, welches als ***Methyl-Cyclopentenon*** ${CH_2-CO \atop CH_2-CH}\rangle C\cdot CH_3$ aufzufassen ist, da es bei der Oxydation in Essigsäure und Bernsteinsäure zerfällt.

Das **Pentamethylen** $\underline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (*Cyclopentan*) selbst ist unter Benutzung folgender Zwischenstufen:

[1] Ladenburg, Mugdan u. Brzostovicz, Ann. **279**, 344 (1894). — Vgl. auch Einhorn u. Willstädter, Ann. **280**, 114 (1894).

$$CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CO\end{array}\right. \xrightarrow{} \text{(Reduction)} \quad CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CH(OH)\end{array}\right. \xrightarrow{} \text{(Einw. v. HJ)},$$

$$CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CH\cdot J\end{array}\right. \xrightarrow{} \text{(Reduction)} \quad CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CH_2\end{array}\right.$$

aus dem Ketopentamethylen dargestellt und erwies sich durch seine Unveränderlichkeit gegenüber Salpeterschwefelsäure und seine Beständigkeit gegen Brom als gesättigter, paraffinähnlicher Kohlenwasserstoff (Constanten s. Tabelle Nr. 45 auf S. 30). Analog im Verhalten ist das **Methylpentamethylen** $\underline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)}$ (*Methylcyclopentan*, vgl. Bildungsgleichung S. 26, Constanten S. 30), welches bei wochenlangem Stehen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht verändert wird.

Die Gewinnung anderer einfacher Pentamethylen-Abkömmlinge, über deren Eigenschaften die Tabelle Nr. 45 auf S. 30—31 eine Uebersicht giebt, wird aus der folgenden schematischen Darstellung leicht verständlich sein:

$$CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CO\end{array}\right. \begin{array}{l}\nearrow \; CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-C:N\cdot OH\end{array}\right. \longrightarrow CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CH(NH_2)\end{array}\right.\\ \searrow \; CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-C{<}^{OH}_{CO_2H}\end{array}\right. \longrightarrow CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CH(CO_2H)\end{array}\right.,\end{array}$$

$$CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CHJ\end{array}\right. \longrightarrow CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\;\;\|\\ CH_2-CH\end{array}\right. \longrightarrow CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CHBr\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CHBr\end{array}\right..$$

Die **Pentamethylendicarbonsäure 1.2** (*Cyclopentandicarbonsäure*):

$$CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-CH-CO_2H\\ \quad\;\;|\\ CH_2-CH-CO_2H\end{array}\right.$$

ist in den theoretisch möglichen, zwei stereoisomeren Formen (vgl. S. 18) erhalten worden. Die schwerer lösliche trans-Modification liefert bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der cis-Modification; die leichter lösliche cis-Säure, welche aus ihrem Anhydrid durch Wasseraufnahme erhalten wird, wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die trans-Säure verwandelt.

Citate zu der Tabelle Nr. 45 auf Seite 30 — 31: [1] J. Wislicenus u. W. Hentzschel, Ann. **275**, 309, 312, 318, 322 (1893). — [2] J. Wislicenus u. C. Gärtner, Ann. **275**, 331, 333 (1893). — [3] J. Wislicenus u. Looft, Ann. **275**, 366 (1893). — [4] Freer u. Perkin, Journ. Soc. **53**, 214 (1888). — [5] Marshall u. Perkin, Journ. Soc. **57**, 241 (1890). — [6] Semmler, Ber. **25**, 3513 (1892); **26**, 775 (1893). — [7] Haworth u. Perkin, Ber. **26**, 2246 (1893). Journ. Soc. **65**, 86 (1894). — [8] Colman u. Perkin, Ber. **21**, 739 (1888). Journ. Soc. **53**, 185 (1887). — [9] Perkin, Ber. **18**, 3246 (1885). Journ. Soc. **51**, 244 (1887); **57**, 232 (1890); **65**, 586 (1894). — [10] Perkin u. Prentice, Journ. Soc. **59**, 828 (1891). — [11] Walker, Journ. Soc. **61**, 706 (1892). — [12] Auwers, Ber. **26**, 364 (1893); vgl. auch Auwers u. Jacob, Ber. **27**, 1115 (1894). — [13] Perkin u. Stenhouse, Journ. Soc. **61**, 75 (1892). — [14] Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 480 (1892). — [15] Dieckmann, Ber. **27**, 102, 965 (1894). — [16] Stauss, Ber. **27**, 1228 (1894). — [17] Looft, Ber. **27**, 1538 (1894).

Tabelle Nr. 45.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
A. Gesättigte Verbindungen:				
Cyclopentan[1]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	flüssig	50—51°	0·751 (20·5°)
Methyl-cyclopentan[4]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)$	„	70—71°	—
Methyl-äthyl-cyclopentan[5]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5)$	„	124°	—
Monobromcyclopentan[1]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr$	„	136—138°	1·372
Dibromcyclopentan[2]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr$	„	105—106° (45 mm)	—
Monojodcyclopentan[1]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ$	„	166—167°	1·695 (22°)
Methyl-jodoäthyl-cyclopentan[5]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_3$	„	155—160° (90 mm)	—
Amino-cyclopentan[1]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)$	„	106—108°	—
Methyl-amino-cyclopentan[6]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)$	„	42° (12 mm)	—
Cyclopentanol[1]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)$	„	139°	0·940 (21·5°)
Methyl-cyclopentanol[6]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)$	„	48—50° (12 mm)	0·917 (20°)
Methyl-cyclopentanol[17]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH)$	„	148—149°	0·927 (14·5°)
Methyl-äthylol-cyclopentan[5]	$CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	„	180°	—
Cyclopentancarbonsäure[2,7,16]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)$	—3° bis —4°	214—215°	1·042 (20°)
Methyl-cyclopentancarbonsäure[8]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)$	flüssig	220°	1·021 (15°)
Cyclopentan-1.1-dicarbonsäure[7,16]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2$	176—178°	—	—
Trans-Cyclopentan-1.2-dicarbonsäure[9—11,14]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)$	160°		
Cis-Cyclopentan-1.2-dicarbonsäure[9]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)\ CH(CO_2H)$	140°	—	

Cis-Cyclopentan-1.2-dicarbonsäureanhydrid[9]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO$ ($CO \cdot O$)	78°	—	—
2-Methyl-cyclopentan-1.1-dicarbonsäure[8] . .	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H)_2$	173—175°	—	—
Cyclopentanon[1,3]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$	flüssig	130—130·5°	0·942 (21·5°)
Methyl-cyclopentanon[6]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO$	„	141—143°	0·904 (20°)
Methyl-äthanoyl-cyclopentan[6]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$	„	170—171°	0·914 (15°)
Cyclopentanoxim[1]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:N(OH)$	56·5°	196—196·5°	—
Cyclopentanolcarbonsäure[2]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)CO_2H$	103°	—	—
Methyl-äthanoyl-cyclopentancarbonsäureester[8]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C{<}^{CO \cdot CH_3}_{CO_2 \cdot C_2H_5}$	—	237—238°	—
Cyclopentanoncarbonsäureester[15]	$CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$	—	—	—
Cyclopentanondicarbonsäure[12]	$CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO$	189°	—	—
Cyclopentandiondicarbonsäureester[15] . . .	$CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO$	118°	—	—
B. Ungesättigte Verbindungen:				
Cyclopenten[2]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH$	flüssig	45°	—
Methyl-cyclopenten[6]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH$	„	69—71°	0·785 (20°)
Cyclopentencarbonsäure[7]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH$	ca. 120°	—	—
Methyl-cyclopentenon[3,17]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO$	flüssig	157°	0·981 (16°)
Methyl-cyclopentenoxim[3]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C:N \cdot OH$	128°	—	—
Methyl-äthanoyl-cyclopenten[5,9]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3):C(CH_3)$	flüssig	191°	—
Dimethyl-äthanoyl-cyclopenten[18]	$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3):C(CH_3)$	„	198—200°	—
Methyl-äthyl-äthanoyl-cyclopenten[5]	$C_2H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3):C(CH_3)$	„	210—215°	—

Von den **halogenhaltigen Pentamethylenderivaten**, welche mit Hülfe der S. 27—28 erwähnten Reactionen aus **Sechsring-Abkömmlingen** erhalten sind[1], mögen einige hier noch etwas genauer beschrieben werden.

Trichlor-cyclopentendiol-carbonsäure $C_6H_5Cl_3O_4$ (Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure) wird durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Phenol in Natronlauge — und zwar bei genauer Einhaltung gewisser Bedingungen in reichlicher Ausbeute — erhalten, wobei vielleicht die folgenden Zwischenstufen anzunehmen sind:

```
    C(OH)                  C(OH)                  CO
 CH      CH             CCl     CCl           CCl2     CO
 |       ||     ——>     |       ||    ——>     |        |
 CH      CH             CH      CH            CH       CH2
    CH                     CCl                    CCl
  Phenol

       CO·OH                  CO·OH                   CO·OH
 CCl2H      CO          CCl2———C(OH)           CCl2———C(OH)
——> |       |     ——>   |       |       ——>    |       |       ;
 CH         CH2         CH      CH2            C(OH)   CH2
      CCl                   CCl                    CCl
                                          Trichlor-cyclopentendiol-
                                                carbonsäure
```

sie krystallisirt in feinen weissen Nädelchen, schmeckt sauer, zugleich aber auch deutlich süss, und schmilzt bei 176—177° unter vollständiger Zersetzung. Durch Brom und Wasser wird sie bei 120° in Oxalsäure, Kohlensäure und unsymmetrisches Dichlor-tetrabrom-aceton gespalten:

```
      CO·OH                          CO2
 CCl2———C(OH)                   CCl2Br———CO
 |       |          ——>                  |      .
 C(OH)   CH2                    CO·OH    CBr3
     CCl                            CO·OH
```

Behandelt man sie dagegen mit Brom und Wasser kurze Zeit nur bei 90—100°, so entsteht eine Verbindung $C_6H_4BrCl_3O_4 + 2H_2O$, welche durch concentrirte Sodalösung quantitativ in Chlorbromanilsäure:

```
       CO
 C(OH)     CCl
 ||        |
 CBr       C(OH)
       CO
```

---

[1] Hantzsch, Ber. **20**, 2780 (1887); **21**, 2421 (1888); **22**, 1238, 2827, 2841 (1889); **23**, 1483 (1890); **25**, 827 (1892). — Zincke u. Küster, Ber. **21**, 2719 (1888); **22**, 486 (1889); **23**, 812, 2200 (1890); **26**, 2104 (1893). — C. Hoffmann, Ber. **22**, 1263 (1889). — Zincke, Ber. **23**, 3766 (1890); **24**, 912 (1891); **25**, 2219 (1892); **27**, 562 (1894). — Nef, J. pr. [2] **42**, 178 (1890). — H. Landolt jun., Ber. **25**, 842 (1892). — Zincke u. Fuchs, Ber. **25**, 2680 (1892); **26**, 513, 1666 (1893). — Zincke u. v. d. Linde, Ber. **26**, 311 (1893).

übergeführt wird. Dieser Vorgang zeigt mithin, dass unter gewissen Bedingungen ein Fünfringabkömmling durch wenig eingreifende Reactionen wieder in ein Sechsringderivat übergehen kann, und ist dadurch höchst bemerkenswerth (vgl. S. 34).

Durch vorsichtige Reduction dieser Säure erhält man eine *Dichlor-cyclopentendiol-carbonsäure:*

$$\begin{array}{lll} CHCl & — & C(OH)\cdot CO_2H \\ | & & | \\ C(OH) & & CH_2 \\ & \diagdown CCl \diagup & \end{array},$$

welche nun bei anhaltendem Erwärmen mit concentrirtem Natron in Folge der Reactionen

$$\begin{array}{lll} CHCl & — & C(OH)\cdot CO_2H \\ | & & | \\ C(OH) & & CH_2 \\ & \diagdown CCl \diagup & \end{array} + H\cdot OH = HCl + \begin{array}{lll} CH(OH) & — & C(OH)\cdot CO_2H \\ | & & | \\ C(OH) & & CH_2 \\ & \diagdown CCl \diagup & \end{array},$$

$$\begin{array}{lll} CH(OH) & — & C(OH)\cdot CO_2H \\ | & & | \\ C(OH) & & CH_2 \\ & \diagdown CCl \diagup & \end{array} - H_2O = \begin{array}{lll} C(OH) & = & C\cdot CO_2H \\ | & & | \\ C(OH) & & CH_2 \\ & \diagdown CCl \diagup & \end{array} = \begin{array}{lll} CO & — & CH\cdot CO_2H \\ | & & | \\ CO & & CH_2 \\ & \diagdown CHCl \diagup & \end{array}$$

$$= \begin{array}{lll} CO & — & CH_2 \\ | & & | \\ CO & & CH_2 \\ & \diagdown CHCl \diagup & \end{array} + CO_2$$

übergeht in:

Chlor-cyclopentandion $C_5H_5ClO_2$ (Chlordiketopentamethylen). Diese Substanz schmilzt bei 96—97° unter vollständiger Zersetzung und liefert ein Natriumsalz $C_5H_4ClO_2Na + 3H_2O$, welches in fester Form intensiv gelb ist, während die Lösung desselben fast farblos ist; vielleicht tritt in Lösung eine Oeffnung des Rings zur offenen Kette ein:

$$\begin{array}{lll} CO & — & CH_2 \\ | & & | \\ CO & & CH_2 \\ & \diagdown CNaCl \diagup & \end{array} + H_2O = \begin{array}{lll} HCO & — & CH_2 \\ & & | \\ NaO\cdot CO & & CH_2 \\ & \diagdown CHCl \diagup & \end{array}.$$

Das Chlorcyclopentandion wird in bemerkenswerth glatter Weise durch Kochen mit Ammoniak in Chlorpyridin, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Thiophenaldehyd verwandelt:

$$\begin{array}{lll} & CH & \\ N & & CH \\ & & | \\ CH & & CH \\ & \diagdown CCl \diagup & \end{array} \longleftarrow \begin{array}{lll} CO & — & CH_2 \\ | & & | \\ CO & & CH_2 \\ & \diagdown CHCl \diagup & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} CHO—C & = & CH \\ S & & | \\ & CH = & CH \end{array}.$$

Chlorpyridin — Thiophenaldehyd.

Durch diese auffallenden Vorgänge werden mithin Abkömmlinge des Sechskohlenstoffrings und Fünfkohlenstoffrings mit heterocyclischen Verbindungen in glatt verlaufender, wenn auch schwer formulirbarer Reaction verknüpft (vgl. S. 34).

Die *Tetrachlor-cyclopentanoldion-carbonsäure* $C_6H_2Cl_4O_5 + H_2O$ (Tetrachlordiketopentamethylen-oxycarbonsäure), deren Entstehung aus Chloranilsäure

S. 27 besprochen ist, schmilzt bei 216° und wird durch Einwirkung von Brom und Wasser bei höherer Temperatur in Oxalsäure und Tetrachlor-dibrom-aceton gespalten:

```
       CO·OH                              CO2
        |
      ,C(OH)\                            ,CO\
    CCl2     CCl2        ——→         CCl2Br   CCl2Br ;
     |        |
    C(OH)2 —— CO                     COOH —— COOH
```

in Lösung zeigt sie das Verhalten einer Dicarbonsäure:

```
       CO·OH                              CO·OH
        |                                  |
      ,C(OH)\                            ,C(OH)\
    CCl2     CCl2        ——→         CHCl2    CCl2 .
     |        |                                |
    C(OH)2 —— CO                     OH·CO ——— CO
```

Das *Tetrachlor-cyclopentendion* $CO\left\langle\begin{array}{l}CCl:CCl\\ \quad\;\; | \\ CCl_2\cdot CO\end{array}\right.$ (Tetrachlordiketo-R-penten), dessen Entstehung und Aufspaltung zur offenen Kette schon Bd. I, S. 976 u. 980 erwähnt wurde[1], besitzt grosses Krystallisationsvermögen, schmilzt bei 75—76°, siedet unter 25—30 mm Druck bei 147—149°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht eigenartig stechend; durch Erwärmen mit Natronlauge wird es in Dichlorakrylsäure und Dichloressigsäure gespalten:

$$CO\left\langle\begin{array}{l}CCl{=}CCl\\ \qquad\quad |\\ CCl_2{-}CO\end{array}\right. + 2H_2O = CO\cdot OH\left\langle\begin{array}{l}CCl{=}CHCl\\ \\ CHCl_2\cdot CO\cdot OH\end{array}\right. .$$

Die Leichtigkeit, mit welcher die hier kurz charakterisirten Verbindungen und ähnliche Fünfringabkömmlinge einerseits aus Sechsringderivaten entstehen, andererseits wieder in Abkömmlinge anderer cyclischer Complexe übergehen oder zu Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette aufgespalten werden oder in einfache aliphatische Verbindungen zerfallen, — diese ausserordentliche Wandlungsfähigkeit des Kohlenstoffgerüstes ist offenbar durch den lockernden Einfluss bedingt, welchen die starke Beladung mit Halogen und Sauerstoff stets auf den Zusammenhalt der Kohlenstoffatome ausübt (vgl. Bd. I, S. 864). Infolge dieses lockernden Einflusses bietet sich an einer besonders empfindlichen Stelle des Rings Gelegenheit zur Oeffnung, und es entsteht zunächst eine Verbindung mit offener Kette, deren Glieder eventuell durch erneuten Ringschluss einen veränderten cyclischen Complex bilden können (vgl. S. 27, 32). Durch mehrfache Wiederholung solcher Processe erklären sich wohl jene merkwürdigen Reactionen, denen wir, obwohl sie häufig recht glatt verlaufen, in vielen Fällen keinen einfachen Ausdruck durch unsere Formelgleichungen zu geben vermögen.

---

[1] Die dort aus Versehen gegebene Bezeichnung „Tetrachlordiketopentamethylen" ist in Tetrachlor-cyclopentendion umzuändern.

In der Gruppe dieser seltsamen Vorgänge wird das Interesse besonders durch die Bildung der Krokonsäure aus Benzolderivaten gefesselt — eine Reaction, welche schon 1825 von GMELIN entdeckt war, aber erst 1885—1886 durch meisterhafte Untersuchungen von NIETZKI und BENCKISER klargelegt wurde.

Krokonsäure[1] $C_5H_2O_5$ entsteht durch Oxydation der alkalischen Lösung von Hexaoxybenzol:

```
              OH
              |
              C
           //   \
    OH—C         C—OH
         |       ||          ,
    OH—C         C—OH
           \\   /
              C
              |
              OH
```

dessen Kaliumsalz das aus Kohlenoxyd und Kalium entstehende, sogenannte „Kohlenoxydkalium“ (vgl. S. 80) darstellt, und aus vielen anderen sechsfach substituirten Benzolderivaten. Ihr neutrales Kaliumsalz $C_5K_2O_5 + 2H_2O$ bildet dunkelgelbe Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf 100° unter Wasserverlust gelb färben; das saure Salz C_5HKO_5 bildet braungelbe, wasserfreie Nadeln mit stark violettem Flächenschimmer. Die Krokonsäure zeigt das Verhalten der Chinone — einer später näher zu besprechenden, den cyclischen Gruppen eigenthümlichen Körperklasse; sie ist stark gelb gefärbt und wird durch schwache Reductionsmittel, wie schweflige Säure, in ein farbloses Reductionsprodukt verwandelt, das wieder leicht in Krokonsäure übergeht; für die Bildung dieses in reinem Zustande freilich nicht isolirten Reductionsproduktes werden auf 1 Mol. $C_5H_2O_5$ zwei Wasserstoffatome verbraucht. Für die Beurtheilung ihrer Constitution sind namentlich die Beziehungen zur Leukonsäure (vgl. unten) massgebend; es ergiebt sich bei Berücksichtigung derselben, dass das Krokonsäuremolecül wahrscheinlich drei Carbonylgruppen und zwei Hydroxylgruppen enthält; dies kann durch die Formel:

```
            CO
          /    \
    OH·C         CO
       |  \       |
       |    \     |
       CO———————C·OH
```

ausgedrückt werden.

Leukonsäure[2] entsteht aus der Krokonsäure durch Oxydation mit

[1] GMELIN, Pogg. **4**, 37 (1825). Ann. **37**, 58 (1841). — LIEBIG, Ann. **11**, 182 (1834). — HELLER, J. pr. **12**, 230 (1837). — WILL, Ann. **118**, 177 (1861). — LERCH, Ann. **124**, 35 (1862). — NIETZKI u. BENCKISER, Ber. **18**, 509, 1842 (1885); **19**, 293, 772 (1886). — ZINCKE, Ber. **20**, 1267 Anm. (1887). — HANTZSCH, Ber. **21**, 2430 (1888). — NIETZKI u. MOLL, Ber. **26**, 2186 (1893).

[2] WILL, Ann. **118**, 183 (1861). — LERCH, Ann. **124**, 40 (1862). — NIETZKI u. BENCKISER, Ber. **19**, 301, 776 (1886). — NIETZKI u. ROSEMANN, Ber. **22**, 916 (1889).

Chlor oder Salpetersäure und wird durch Reductionsmittel wieder leicht in Krokonsäure übergeführt. Sie bildet kleine, farblose Nadeln, besitzt süssen Geschmack, ist in Wasser ausserordentlich löslich, schwierig in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Versetzt man ihre wässrige Lösung mit Alkalicarbonat, so färbt sie sich momentan purpurroth, entfärbt sich jedoch sogleich wieder und lässt einen gelblich weissen Niederschlag fallen, aus welchem sich aber jetzt weder Krokonsäure noch Leukonsäure wieder erhalten lässt. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Leukonsäure entspricht der Formel $C_5H_8O_9$; man hat indess in dieser Formel sämmtlichen Wasserstoff als Krystallwasser anzunehmen und sie mithin $C_5O_5 + 4H_2O$ zu schreiben, da man durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Leukonsäure ein Pentoxim (Zersetzungspunkt 172°) von der Zusammensetzung $C_5N_5O_5H_5[=(CNOH)_5]$ erhält. Es geht hieraus hervor, dass das Molecül der Leukonsäure aus fünf Carbonylgruppen besteht:

```
       CO
     /    \
   CO      CO
   |       |      ;
   CO------CO
```

die Verbindung ist mithin als Pentaketopentamethylen oder *Cyclopentanpenton* aufzufassen. Diese Formel wird besonders noch durch ihr Verhalten gegen Orthotoluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ gestützt, — ein Reagens, das auf die Diketo-Gruppe —CO—CO— allgemein im Sinne der Gleichung:

```
—CO     NH2\            —C=N\
 |   +      >C7H6   =    |   >C7H6
—CO     NH2/            —C=N/
```

unter Bildung von Azinen (vgl. Kap. 16) einwirkt; die Leukonsäure reagirt nun in der That auf dasselbe unter Austritt von 4 Sauerstoffatomen, und in der so entstehenden Verbindung:

```
                 CO
               /    \
         N=C          C=N
C7H6 <     |          |     > C7H6
         N=C ---------C=N
```

lässt sich nun noch das fünfte Carbonylsauerstoffatom durch den Phenylhydrazinrest vertreten:

```
              C=N·NH·C6H5
             /          \
         N=C              C=N
C7H6 <     |              |     > C7H6
         N=C -------------C=N
```

und derart unzweifelhaft als solches charakterisiren.

Aus dem oben erwähnten Pentoxim der Leukonsäure erhält man durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure eine fünfsäurige Base, welche auf Grund der

Analyse ihrer Salze und Condensationsprodukte mit Diketonen wahrscheinlich als ***Pentamino-cyclopentdien***[1] (Pentamidopentol):

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH(NH_2) & \\
NH_2-C & & C-NH_2 \\
| & & | \\
NH_2-C & \text{———} & C-NH_2
\end{array}
$$

aufzufassen ist.

Viertes Kapitel.

Die Heptamethylen- oder Cycloheptan-Gruppe.

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung von Abkömmlingen des Siebenkohlenstoffrings hat vor Allem das schon Bd. I, S. 677—678 erwähnte **Suberon** (Ketoheptamethylen, *Cycloheptanon*) gebildet, welches durch Destillation von korksaurem Calcium entsteht:

$$
\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2 \end{array} \!\!>\! Ca = CaCO_3 + \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} \!\!>\! CO.
$$

Die Constitution dieser Verbindung, welche als Keton durch die Bildung eines Oxims, Cyanhydrins und einer Natriumbisulfitverbindung charakterisirt ist, kann heute als sicher festgestellt gelten, seitdem nachgewiesen ist, dass sie bei der Oxydation normale Pimelinsäure (vgl. Bd. I, S. 677) liefert. Durch die Reactionen, wie sie S. 29 für das analog constituirte Ketopentamethylen angedeutet sind, kann man das Suberon in andere einfache Heptamethylenderivate und in das Heptamethylen selbst (vgl. S. 38) überführen.

Ein interessantes Beispiel für den Schluss des Siebenrings[2] bietet ferner die Reduction des Diacetylpentans (Bd. I, S. 858) mit Natrium in ätherischer, über Natronlauge geschichteter Lösung:

$$
CH_2 \!<\! \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} + 2H = CH_2 \!<\! \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3 \end{array}.
$$

Dagegen hat die Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des Heptantetracarbonsäureesters, die nach der Gleichung:

$$
CH_2 \!<\! \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{array} + 2Br = 2NaBr + CH_2 \!<\! \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{array}
$$

verlaufen könnte (vgl. S. 22, 26), nicht das gewünschte Resultat ergeben[3].

---

[1] Nietzki u. Rosemann, Ber. **22**, 919 (1889).

[2] Vgl. dazu: Michael, J. pr. [2] **49**, 27 Anm. (1894). — Haworth u. Perkin, Journ. Soc. **65**, 593 (1894).

[3] Haworth u. Perkin, Ber. **26**, 2250 (1893). Vgl. auch Freer u. Perkin, Journ. Soc. **53**, 215 (1888).

In der Tabelle Nr. 46 auf S. 39 sind einige einfache Heptamethylenabkömmlinge zusammengestellt.

Das Heptamethylen oder Cycloheptan selbst (auch Suberan genannt) ist aus dem Jodid des Cycloheptanols: $CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CHJ$ (Ring) durch Reduction mit Zink und Salzsäure gewonnen; es geht durch längere Einwirkung von Brom und Bromaluminium unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts in das Pentabromderivat des Toluols:

$$CBr\begin{matrix}\diagup CBr-CBr \diagdown \\ \diagdown CBr=CBr \diagup\end{matrix}C-CH_3 \text{ über.}$$

Eine derartige Umwandlung des Siebenrings in den Sechsring findet auch beim Erhitzen des eben erwähnten Jodids mit Jodwasserstoff auf 250° statt; es entsteht statt des Heptamethylens das isomere Methylhexamethylen:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup\end{matrix}CH\cdot CH_3.$$

Nach diesen Erfahrungen wird man auch den als Dimethylheptamethylen aufgefassten Kohlenwasserstoff, welcher aus Dimethyl-cycloheptandiol:

$$CH_2\cdot(CH_2)_4\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3) \text{ (Ring)}$$

durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 230—260° erhalten wurde[1], noch nicht mit Sicherheit als Heptamethylenderivat betrachten dürfen.

Verbindungen, deren Molecüle einen mehr als siebengliedrigen Kohlenstoffring enthalten, sind bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt (vgl. S. 3). Bei der Destillation von azelaïnsaurem Calcium[2] könnte man die Bildung eines *Cyclooctanons* erwarten:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \diagup\end{matrix}Ca = CaCO_3 + CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}CO;$$

allein der Process verläuft viel weniger glatt, als bei den entsprechenden Umwandlungen der Adipinsäure (S. 26), Pimelinsäure (vgl. Cyclohexanon) und Korksäure (S. 37), welche einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring entstehen lassen; aus den Destillationsprodukten wurde zwar eine Carbonylverbindung $C_8H_{14}O$ (Azelaïnketon; Siedepunkt: 90—91° bei 23 mm) in sehr geringer Menge isolirt, deren Verhalten bei der Oxydation indess einstweilen noch nicht sichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution lieferte.

Bei der Behandlung von Sebacinsäureester mit Natrium könnte man die Bildung eines *Cyclononanoncarbonsäureesters* erwarten:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} - C_2H_5\cdot OH$$

$$= \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH \diagup \end{matrix} CO \quad CO\cdot O\cdot C_2H_5;$$

---

[1] Kipping u. Perkin, Journ. Soc. 59, 227 (1891).

[2] Wislicenus u. Mager, Ann. 275, 363 (1893).

Tabelle Nr. 46.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
A. Gesättigte Verbindungen:				
Cycloheptan[1]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CH_2$	flüssig	118°	0·809 (20°)
Cycloheptanol[1]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CH(OH)$	flüssig	184—185°	0·959 (15°)
Cycloheptyl-äthyl-äther[1]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5$	—	—	—
Dimethyl-cycloheptandiol[2]	$CH_2\cdot(CH_2)_4\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CH_3$	flüssig	180—185° (100 mm)	—
Cycloheptancarbonsäure[3,7]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CH\cdot CO_2H$	flüssig	249°	—
Cycloheptanon[1,4,5]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CO$	flüssig	179°	0·949 (15°)
Cycloheptanoxim[1,6]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot C{:}N\cdot OH$	+23·3°	230°	1·023 (20°)
Cycloheptanolcarbonsäure[3]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot C(OH)\cdot CO_2H$	89—90°	—	—
Aminocycloheptan[1]	$CH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CH\cdot NH_2$	flüssig	169°	—
B. Ungesättigte Verbindungen:				
Cyclohepten[1]	$CH_2\cdot(CH_2)_4\cdot CH{:}CH$	flüssig	114·5°	0·824 (20°)
Cycloheptencarbonsäure[3]	$CH_2\cdot(CH_2)_4\cdot CH{:}C\cdot CO_2H$	53—54°	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 46. [1] Markownikoff, Compt. rend. **110**, 466 (1890). Ber. **26** Ref., 813 (1893); **27** Ref. 47 (1894). J. pr. [2] **49**, 409 (1894). — [2] Kipping u. Perkin, Journ. Soc. **59**, 218 (1891). — [3] Spiegel, Ann. **211**, 117 (1881). — [4] Vgl. die Citate in Bd. I, S. 677 Anm. 4. — [5] J. Wislicenus u. Mager, Ann. **275**, 356 (1893). — [6] Nägeli, Ber. **16**, 497 (1883). — [7] Haworth u. Perkin, Journ. Soc. **65**, 599 (1894).

allein diese Reaction, welche beim Adipinsäureester (vgl. S. 27) und Pimelinsäureester in glatter Weise, beim Korksäureester in weniger glatter Weise Ringbildung bewirkt, bleibt beim Sebacinsäureester ganz aus[1].

Derartige Erfahrungen deuten an, dass entsprechend den stereochemischen Folgerungen (vgl. S. 4—5) gegen die Bildung von Ringen mit acht und neun Gliedern ein Widerstand besteht. Es erscheint von hervorragendem Interesse, weitere Erfahrungen in dieser Richtung zu sammeln und namentlich auch die Versuche auf die Frage auszudehnen, ob bei weiter wachsender Gliederzahl der Widerstand gegen den Ringschluss vielleicht wieder kleiner wird; denn gewisse stereochemische Anschauungen lassen vorhersehen[2], „dass die Erscheinung des Ringschliessens eine periodische Function der Kettenlänge sei" (vgl. Bd. I, S. 628—629.)

---

[1] Dieckmann, Ber. **27**, 965 (1894).

[2] Vgl. Phookan u. Krafft, Ber. **25**, 2252 (1892). — Michael, J. pr. [2] **49**, 27 (1894).

B. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsderivate.

Fünftes Kapitel.

Der aromatische Charakter und die Constitution des Benzols.

Der aromatische Charakter.

Eine grosse Zahl der Verbindungen, in deren Molecülen wir cyclische Complexe annehmen, ist, wie schon S. 12—13 kurz erläutert wurde, durch besondere Eigenthümlichkeiten des chemischen Charakters ausgezeichnet, derart, dass sie in gewissen Reactionen ein wesentlich anderes Verhalten zeigen als „aliphatische" oder „alicyclische" Verbindungen. Da man für diese Substanzen den ursprünglich aus zufälligen Gründen (vgl. S. 13) gewählten Namen „aromatische Verbindungen" beibehalten hat, so hat man sich auch gewöhnt, jene ihnen zukommenden Eigenthümlichkeiten in der Bezeichnung „aromatischer Charakter" zusammenzufassen.

Der „aromatische Charakter" sei hier nun zunächst in den Hauptzügen, welche das experimentelle Studium der aromatischen Verbindungen hervortreten lässt, dargestellt, bevor die für die specielle Besprechung der einzelnen aromatischen Verbindungen nothwendigen theoretischen Grundlagen entwickelt werden.

Die wesentlichen Unterschiede der Verbindungen von aromatischem und aliphatischem Charakter sind dreierlei Art; sie beziehen sich

1. auf die Substituirbarkeit durch gewisse Radicale,
2. auf das chemische Verhalten der eingetretenen Substituenten,
3. auf die Aeusserung des Sättigungszustandes;

sie seien nun — in diese drei Rubriken eingetheilt — im Folgenden erläutert.

1. Unterschiede in der Substituirbarkeit. Es ist schon S. 12 hervorgehoben, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate mit grösster Leichtigkeit bei der Behandlung mit starker Salpetersäure in Nitro-Substitutionsderivate übergehen (vgl. 13. Kapitel),

deren Nitrogruppe vermittelst des Stickstoffatoms an Kohlenstoff gekettet ist:

$$C_6H_6 + OH \cdot NO_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot NO_2.$$

Das Gleiche gilt für den Eintritt der Sulfogruppe; bei Behandlung mit starker Schwefelsäure werden Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt (vgl. 12. Kapitel); es entstehen Sulfosäuren, welche Schwefel in directer Bindung mit Kohlenstoff enthalten:

$$C_6H_5Br + SO_4H_2 = C_6H_4(SO_3H)Br + H_2O.$$

Diese beiden Reactionen sind fast durchaus allgemein und verlaufen in der Regel ausserordentlich glatt; es ist geradezu als Ausnahmefall zu bezeichnen, wenn Verbindungen der aromatischen Reihe nicht „nitrirt" und „sulfurirt" werden können.

Umgekehrt gelingt die directe Einführung von Nitro- und Sulfogruppen bei Verbindungen der Fettreihe durch Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure nur in seltenen Fällen und auch dann nur wenig glatt; für die Herstellung von aliphatischen Nitroderivaten und Sulfosäuren ist man fast stets genöthigt, Umwege einzuschlagen. Die interessante neuere Beobachtung[1], dass sich auch aliphatische Kohlenwasserstoffe unter gewissen Bedingungen „direct" nitriren lassen, ändert an dieser fundamentalen Verschiedenheit nichts; denn diese Nitrirung erfordert längeres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unter Druck auf 130—140°, während die Nitrirung aromatischer Verbindungen in der Regel so energisch verläuft, dass Kühlung zur Verhütung eines gar zu stürmischen Verlaufs nothwendig ist.

Man darf daher auch heute wohl noch sagen, dass sich aliphatische und aromatische Verbindungen in Bezug auf Nitrirbarkeit und Sulfurirbarkeit geradezu gegensätzlich verhalten.

Aber auch bei anderen Substitutionsvorgängen sind deutliche Differenzen zu constatiren, welche die aromatischen Verbindungen als im Allgemeinen leichter substituirbar erscheinen lassen; nur handelt es sich dann nicht um gegensätzliche, sondern mehr um gradweise Verschiedenheiten. Der directen Substitution durch Halogen sind ja auch viele Fettkörper verhältnissmässig leicht zugänglich; allein die „Bromirung" tritt in der Fettreihe doch keineswegs so spielend leicht ein, wie bei vielen aromatischen Verbindungen; so wird das Phenol $C_6H_5(OH)$ z. B. schon durch die verdünnte wässrige Lösung des Broms fast augenblicklich in ein Tribromsubstitutionsprodukt übergeführt. Unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid ferner erweisen sich sehr viele aromatische Verbindungen als durch Kohlenwasserstoffreste oder Säurereste leicht substituirbar (FRIEDEL-CRAFTS'sche Reation, vgl. S. 97):

$$C_6H_6 + C_2H_5 \cdot Br = C_6H_5 \cdot C_2H_5 + HBr$$
$$C_6H_5(O \cdot C_2H_5) + CH_3 \cdot COCl = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) + HCl,$$

[1] Vgl. KONOWALOW, Compt. rend. **114**, 26 (1892). Vgl. auch Ber. **27 c**, 469 (1894).

während eine derartige directe Substitution von Wasserstoffatomen, die an Kohlenstoff gebunden sind, durch Alkylreste in der Fettreihe wohl niemals, durch Acylreste nur in einzelnen Fällen (vgl. Bd. I, S. 853) beobachtet ist.

2. Unterschiede im chemischen Verhalten der Substituenten. Die im Folgenden zu schildernden Unterschiede gelten, wie vorausgeschickt werden muss, nur für den Fall, dass das Substituens der aromatischen Verbindung sich im aromatischen Kerne selbst, nicht in einer Seitenkette befindet, dass es gewissermassen „aromatisch gebunden" ist (vgl. S. 113—114).

Unter den Abkömmlingen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind die Halogenderivate in der Regel durch besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; sie tauschen ihr Halogen mit der grössten Leichtigkeit aus. Geradezu entgegengesetzt verhalten sich die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, soweit sie ihr Halogenatom im aromatischen Kern gebunden enthalten: sie sind unfähig, ihr Halogen in leicht eintretenden und glatt verlaufenden Reactionen auszuwechseln (vgl. S. 113—114); so ist es z. B. nicht möglich, zwischen Brombenzol und Natriummalonsäureester die Reaction:

$$C_6H_5Br + CHNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + NaBr$$

einzuleiten. Nur in besonderen Fällen werden diese reactionsträgen Halogenatome aromatischer Kerne durch die Gegenwart anderer Gruppen im Molecül „beweglich".

Die Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe besitzen stärker saure, die Amidoderivate dagegen weniger basische Natur, als die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe. So lösen sich die Hydroxylderivate — die sogenannten „Phenole" — in wässrigen Alkalien auf, bilden also im Gegensatz zu den Alkoholen wasserbeständige Alkalisalze; die Amidoderivate dagegen besitzen nicht, wie die aliphatischen Amine, alkalische Reaction und ziehen nicht aus der Luft Kohlensäure an.

Aus diesen Unterschieden lässt sich der Schluss ziehen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffreste im Gegensatz zu den Alkylresten einen elektronegativen Charakter besitzen; dieser Schluss wird auch dadurch bestätigt, dass in gewissen Verbindungen Wasserstoffatome, die unter dem gleichzeitigen Einfluss einer „Phenylgruppe" C_6H_5 und einer zweiten negativen Gruppe stehen, ähnlich den unter dem Einfluss zweier negativer Gruppen befindlichen Wasserstoffatomen des Malonsäureesters, Acetessigesters etc. bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Jodalkylen gegen Kohlenwasserstoffreste austauschbar werden[1]; so kann z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN \text{ (Benzylcyanid) in } C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CN$$

verwandelt werden.

[1] V. Meyer, Ber. **20**, 534, 2944 (1887). Ann. **250**, 118 (1889).

Die Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe — gewöhnlich „Phenole" genannt — unterscheiden sich von den Alkoholen ferner sehr wesentlich durch ihre weit geringere Esterificirbarkeit; sie werden bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc. nicht in Ester übergeführt.

Gewissse aromatische Dihydroxylderivate besitzen die Eigenthümlichkeit, durch gelinde wirkende Oxydationsmittel zweier Wasserstoffatome beraubt zu werden, um in intensiv gefärbte Oxydationsprodukte — Chinone — überzugehen, welche unter der Einwirkung schwacher Reductionsmittel wieder in die ursprünglichen Dihydroxylderivate (Hydrochinone) zurückverwandelt werden, z. B.:

$$C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_6H_4O_2 \longrightarrow C_6H_4(OH)_2.$$

Ein fundamentaler Unterschied giebt sich in dem Verhalten der aliphatischen und aromatischen Amidoverbindungen gegen salpetrige Säure zu erkennen. Die aromatischen Amine besitzen ganz allgemein die Fähigkeit, in Diazoverbindungen überzugehen, während man bei Fettkörpern für die an Kohlenstoff gebundenen Amidogruppen diese Fähigkeit bisher lediglich an den Estern von Amidosäuren beobachtet hat (vgl. Bd. I, S. 841). Aber auch von den so entstehenden aliphatischen Diazoestern unterscheiden sich die eigentlichen aromatischen Diazokörper noch wesentlich, da sie mit Mineralsäuren zu durchaus salzartigen Verbindungen, wie $C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NO_3$ etc., zusammentreten und auf Phenole in alkalischer Lösung sehr glatt unter Bildung von intensiv gefärbten Azokörpern reagiren:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH + HCl.$$

Solche Azokörper, welche die Gruppe $-N_2-$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten, entstehen ferner direct aus Nitroverbindungen durch Reduction:

$$2C_6H_5 \cdot NO_2 - 4O = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$$

— eine ebenfalls die aromatischen Nitroverbindungen von den aliphatischen unterscheidende Reaction.

3. Unterschiede in der Aeusserung des Sättigungszustandes. Ein Vergleich der empirischen Formel aromatischer Kohlenwasserstoffe (z. B. C_6H_6, C_7H_8, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$ etc.), mit der allgemeinen Formel cyclischer Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} lehrt, dass bis zur Sättigung sämmtlicher Kohlenstoffvalenzen, die nicht nothwendigerweise für den Zusammenhalt des Kohlenstoffrings beansprucht werden müssen, noch mindestens sechs Wasserstoffatome in das Molecül aufgenommen werden könnten. Man wäre daher zu der Erwartung berechtigt, dass die aromatischen Verbindungen in hohem Grade den Charakter „ungesättigter" Verbindungen zeigen, wie man ihn bei ähnlich wasserstoffarmen Verbindungen der Fettreihe kennt (vgl. Bd. I, S. 441 ff.). Diese Erwartung aber wird, wie schon S. 12 bemerkt wurde, durchaus nicht

bestätigt. Vielmehr erweisen sich die aromatischen Verbindungen, sofern ihre Molecüle nicht etwa ungesättigte Seitenketten enthalten, gegenüber einer Anzahl von Reagentien, welche bei wahren „ungesättigten“ Verbindungen mit grosser Leichtigkeit Additionsreactionen veranlassen, als indifferent.

Während z. B. die eigentlichen ungesättigten Verbindungen sehr leicht Halogenwasserstoffsäuren — namentlich Bromwasserstoff — addiren, vereinigen sich die aromatischen Substanzen nicht mit Bromwasserstoff.

Auch in dem Verhalten gegen freie Halogene besteht ein erheblicher Unterschied. Wenn man auch in einzelnen Fällen eine directe Addition von Chlor oder Brom an aromatische Verbindungen beobachtet hat, so hat sich doch andererseits unverkennbar herausgestellt, dass die überaus leichte Aufnahmefähigkeit für Brom, welche die ungesättigten aliphatischen Verbindungen mit wenigen Ausnahmen zeigen, keineswegs eine allgemeine Eigenschaft der aromatischen Substanzen ist.

Besonders frappirend aber ist die Unempfindlichkeit der aromatischen Substanzen gegen Oxydationsmittel, welche sich am deutlichsten in dem Verhalten der Carbonsäuren gegen Kaliumpermanganat zu erkennen giebt. Während die ungesättigten Säuren der Fettreihe in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat rasch entfärben (vgl. Bd. I, S. 493), wirken die aromatischen Carbonsäuren wie $C_6H_5 \cdot CO_2H$, $C_6H_4(CO_2H)_2$ etc. auf dieses Reagens nicht ein, obwohl doch der mit der Carboxylgruppe verbundene „aromatische Kern“ bei rechnerischer Berücksichtigung des Atomverhältnisses zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff als ungesättigt erscheinen muss.

Aber im Gegensatz zu der sonst bei ungesättigten Complexen hervortretenden Neigung, an den Stellen mehrfacher Kohlenstoffbindung zu zerfallen, zeigen diese „aromatischen Kerne“ überhaupt eine gewissermassen „unüberwindliche Neigung, sich zu erhalten“[1]. Wenn man das Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ — eine Verbindung also, deren Molecül einen aromatischen Rest mit einem gesättigten aliphatischen Rest verbunden enthält, — mit Chromsäuregemisch oxydirt, so entsteht daraus Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$; die aliphatische „Seitenkette“ also wird durch das kräftige Oxydationsmittel zerstört, der aromatische „Kern“ bleibt unverändert. Selbst noch weit energischeren Agentien leisten die aromatischen Kerne Widerstand: kann man doch zahlreiche aromatische Substanzen mit Alkalien schmelzen und dadurch eingreifende Veränderungen der Substituenten und Seitenketten bewirken, ohne das Gefüge des aromatischen „Kerns“ zu erschüttern.

Die im Vorstehenden gegebene Zusammenstellung der wichtigsten Unterschiede des „aliphatischen“ und „aromatischen“ Charakters wird deutlich genug erkennen lassen, dass in den „aromatischen“ Substanzen

[1] V. Meyer, Ber. **23**, 580 (1890).

in der That ganz eigenartige Verbindungen vorliegen, für welche wir Analoga unter den von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette sich ableitenden Verbindungen nicht finden.

Als „aromatische Verbindungen im weiteren Sinne" bezeichnet man alle Substanzen, an deren Verhalten man die Besonderheiten des aromatischen Charakters wahrnimmt; nach dieser Definition gehören dazu auch die Abkömmlinge mancher heterocyclischer Systeme, wie Pyridin-, Thiophenderivate etc. (vgl. S. 13). Als „aromatische Verbindungen im engeren Sinne" fasst man jene grosse Gruppe von Substanzen zusammen, an denen man zuerst den aromatischen Charakter beobachtete und eingehend studirte, — die Gruppe der Benzolderivate. Als die Stammsubstanz dieser „aromatischen Verbindungen im engeren Sinne" erscheint der „Benzol" genannte Kohlenwasserstoff C_6H_6, da sich die einzelnen Verbindungen als Substitutionsprodukte desselben auffassen lassen und theils synthetisch aus Benzol gewonnen oder durch Abbauprocesse auf das Benzol zurückgeführt werden können.

Unserer Kenntniss nach ist das Benzol die einfachste isocyclische Verbindung von aromatischem Charakter (vgl. S. 13). Die Erörterung seiner Constitution ist daher für die Theorie der aromatischen Verbindungen von grundlegender Bedeutung.

Die Constitution des Benzols[1].

Kaum irgend eine andere Constitutionsfrage hat die Chemiker in gleichem Maass beschäftigt, wie die Frage nach der Constitution des Benzols, welche seit fast 30 Jahren unausgesetzt den Gegenstand von Experimentaluntersuchungen und theoretischen Discussionen bildet.

Die Geschichte der Theorie von den aromatischen Verbindungen beginnt mit dem Jahre 1865, in welchem die erste „Structurformel" des Benzols:

```
          H
          |
          C
        //  \
   H—C      C—H
      |      ||
   H—C      C—H
        \\  /
          C
          |
          H
```

[1] Bezüglich der älteren Literatur sei auf die Bearbeitung RICHARD MEYER's in ERLENMEYER's Lehrbuch d. organ. Chem. Bd. II, S. 76 ff. (Leipzig u. Heidelberg, 1882) verwiesen. — Neuere Beiträge siehe an den folgenden Stellen: KEKULÉ, Ann. **221**, 230 (1883). — KEKULÉ u. STRECKER, Ann. **223**, 170 (1884). — LADENBURG, Ber. **19**, 971 (1886); **20**, 62 (1887); **23**, 1007 (1890). Ann. **246**, 382 (1888). — v. BAEYER, Ber. **19**, 1797 (1886); **23**, 1272 (1890); **24**, 2689 (1891). Ann. **245**, 118 ff. (1888): **251**, 285 (1889); **269**, 176 (1892). — CLAUS, Ber. **20**, 1422 (1887). J. pr. [2] **37**, 455 (1888); **42**, 458 (1890); **43**, 321 (1891); **48**, 576 (1893); **49**, 505 (1894). — ARM-

von KEKULÉ[1] veröffentlicht und als Grundlage für die Behandlung der Benzolderivate[2] benutzt wurde. Diese von KEKULÉ ersonnene Formel ist bis in die jüngste Zeit das „leuchtende Sternbild“ geblieben, nach welchem die Erforscher der aromatischen Körper „dankbar ihren Curs steuerten“[3]. Unter ihrem Einfluss ist die Chemie der aromatischen Verbindungen jenes wunderbar reichhaltige und ausgedehnte Gebiet geworden, das den wissenschaftlichen Forscher auf Schritt und Tritt durch interessante Erscheinungen fesselt, dem Techniker in unerschöpflicher Fülle Quellen zeigt, aus welchen dem Strom der Industrieprodukte nützliche Erzeugnisse allerlei Art zugeführt werden können. Wenn auch früher oder später uns die Constitution des Benzols durch andere Formeln vielleicht besser ausgedrückt erscheinen sollte, wenn daher vielleicht die „KEKULÉ'sche Formel“ aus dem geistigen Rüstzeug, das der Chemiker täglich benutzt, verschwinden sollte, so wird die geradezu beispiellose Förderung der organischen Chemie durch den Gedanken KEKULÉ's doch niemals vergessen werden dürfen[4].

Unter den Chemikern, welche nach Aufstellung der KEKULÉ'schen Theorie sich lebhaft an der Discussion des Benzolproblems betheiligten und durch mühevolle Experimentaluntersuchungen wichtiges Material zur Beurtheilung der Frage beibrachten, sind in erster Linie A. LADENBURG und vor Allem A. v. BAEYER zu nennen.

Die Benzolformel muss die Aufgabe erfüllen, eine theoretische Deutung derjenigen Verbindungen zu ermöglichen, welche sich durch ihre genetischen Beziehungen als Abkömmlinge des Benzols zu erkennen geben.

Dahin gehören zunächst die Substitutionsprodukte des Benzols; die Benzolformel muss demnach:

1. eine mit der Erfahrung übereinstimmende Zahl von Isomeriefällen für Substitutionsprodukte als möglich erscheinen lassen.

Von dem Benzol leiten sich ferner Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben ab, deren Studium ergeben hat, dass ihre Molecüle mehrere

STRONG, Journ. Soc. **51**, 264 Anm. (1887). Chem. News, **61**, 310 (1890). — W. MARCKWALD, Ber. **23**, 1015 (1890). Ann. **274**, 331 (1893); **279**, 1 (1894). — ZINCKE, Ann. **261**, 208 (1890). — BAMBERGER, Ann. **257**, 47 (1889). J. pr. [2] **42**, 205 (1890). — MOLINARI, J. pr. [2] **48**, 121 (1893). — NEF, Ann. **277**, 76 (1893). — KNORR, Ann. **279**, 195 (1894). — Vgl. ferner die Citate auf S. 62 u. 63.

[1] Bull. **3**, 98 (1865). Vgl. ferner Ann. **137**, 129 (1866); **162**, 77 (1872).

[2] KEKULÉ, Chemie der Benzolderivate (Erlangen, 1867).

[3] A. W. v. HOFMANN, Ber. **23**, 1272 (1890).

[4] Als Beleg dafür, welch' grosse Bedeutung man allgemein der Aufstellung der ersten Benzoltheorie beilegt, sei erwähnt, dass die deutsche chem. Gesellsch. zum 25-jährigen Jubiläum derselben eine „KEKULÉ-Feier“ veranstaltete; vgl. Ber. **23**, 1265 ff. (1890).

Benzolkerne an einander gelagert enthalten, und zwar derart, dass einzelne Kohlenstoffatome mehreren Benzolkernen gemeinsam sind; man bezeichnet solche Körper als „Verbindungen mit condensirten Benzolkernen“; die Benzolformel muss sonach:

2. die Deutung der „Verbindungen mit condensirten Benzolkernen“ gestatten.

In diese beiden Rubriken lassen sich alle „eigentlichen“ Benzolderivate — d. h. die Benzolderivate mit aromatischem Charakter — einreihen. Durch Additionsvorgänge aber — namentlich durch Hydrirung — können diese „eigentlichen“ Benzolderivate in Verbindungen von aliphatischem Charakter übergeführt werden, die ihrerseits wieder in aromatische Benzolderivate zurückverwandelt werden können. So muss denn die Benzolformel auch:

3. die Beziehungen der eigentlichen Benzolabkömmlinge zu ihren Hydroderivaten und sonstigen Additionsprodukten erklären.

Eine Benzolformel, welche diese drei Anforderungen erfüllt, würde bereits als brauchbare Grundlage für die theoretische Behandlung der aromatischen Verbindungen erscheinen. Damit sie auch als wahrscheinlicher Ausdruck der Constitution angesehen werden kann, müsste sie noch:

4. für die Eigenthümlichkeit des aromatischen Charakters eine Ursache erkennen lassen.

Wenn man es ferner für erwiesen hält, dass der Benzolkern der einzige isocyclische Complex ist, welcher den ihn enthaltenden Molecülen aromatischen Charakter verleiht (vgl. S. 13), so kann man von der Benzolformel endlich verlangen, sie solle

5. Rechenschaft darüber geben, warum gerade sechs Kohlenstoffatome zur Bildung eines „aromatischen“ Kerns ausreichend und nothwendig sind.

In wie weit die Aufgabe gelöst ist, eine diesen Anforderungen (vgl. auch S. 78) genügende Benzolformel zu finden, wird die im Folgenden gegebene Darlegung zeigen.

Man legte zunächst hauptsächlich Werth darauf, der ersten von den oben aufgestellten Forderungen (S. 47) zu genügen. So legte Kekulé seine Anschauung über die Constitution des Stammkörpers der Ableitung von Isomeriefällen zu Grunde und verglich die so gewonnenen Schlüsse mit der Erfahrung, während umgekehrt Ladenburg[1] in scharfsinniger Weise die Erfahrungen über die Isomerie der Substitutionsprodukte zu Rückschlüssen auf die Constitution des Benzols benutzte.

[1] Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen (Braunschweig, 1876).

Bezüglich der Isomerie der Benzolsubstitutionsprodukte sind nun mit voller Sicherheit die beiden folgenden Sätze ermittelt:

I. Monosubstitutionsprodukte existiren nur in einer Form;
II. Disubstitutionsprodukte existiren in drei isomeren Formen.

Diese beiden Sätze könnten schon auf indirectem Wege als bewiesen gelten, weil man unter der gewaltigen Schaar der bekannten Benzolderivate niemals die Monosubstitutionsprodukte in isomeren Modificationen, die Disubstitutionsprodukte niemals in mehr als drei Formen beobachtet hat. Es sind aber auch besondere Experimentaluntersuchungen angestellt worden, durch welche ein directer Beweis geliefert werden konnte. Dieser Beweis wird später (S. 65 ff.) mitgetheilt werden.

Aus dem Satz I lässt sich der Schluss ziehen, dass alle sechs Wasserstoffatome des Benzolmolecüls gleichartig gebunden sind. Dieser Forderung kann durch die Benzolformel offenbar nur dann genügt werden, wenn entweder von den sechs Wasserstoffatomen je drei an zwei Kohlenstoffatome oder je zwei an drei Kohlenstoffatome gebunden sind, oder wenn jedes einzelne Wasserstoffatom mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung gebracht wird:

I. $C_4(CH_3)_2$ II. $C_3(CH_2)_3$ III. $(CH)_6$.

Die beiden ersten Formeln aber stehen nicht im Einklang mit dem zweiten Satz. Bezeichnen wir in Formel I die drei Wasserstoffatome der einen Methylgruppe mit a, diejenigen der anderen mit b ($C_6a_3b_3$), so ergeben sich für die Verbindung $C_6H_4X_2$ nur zwei Isomeriefälle als möglich: $C_6aX_2b_3$ und $C_6a_2b_2X_2$ (die Verbindung $C_6a_3bX_2$ muss offenbar wegen der Gleichwerthigkeit der beiden Methylgruppen mit $C_6aX_2b_3$ identisch sein). Unterscheiden wir in Formel II die Wasserstoffatome der drei Methylengruppen durch die Bezeichnungen a, b und c, so erkennt man ebenfalls nur zwei Isomeriefälle als möglich: $C_6X_2b_2c_2$ und C_6aXbXc_2 (offenbar sind, da ja die drei Methylengruppen wegen der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome durchaus gleichartig gebunden sein müssen, wieder die Formeln C_6aXb_2cX und C_6a_2bXcX identisch mit C_6aXbXc_2, $C_6a_2X_2c_2$ und $C_6a_2b_2X_2$ identisch mit $C_6X_2b_2a_2$).

So ergiebt sich aus der Discussion der Isomeriefälle bezüglich der Vertheilung der Wasserstoffatome der höchst wichtige Schluss, dass das Molecül des Benzols nur aus sechs mit einander verbundenen CH-Gruppen bestehen kann. Dieser Schluss wird durchaus allgemein anerkannt und kommt in allen Benzolformeln zur Geltung.

An jeder CH-Gruppe aber bleiben nun noch drei Kohlenstoffvalenzen frei, welche demnach die Verkettung der 6 CH-Gruppen unter einander in einer solchen Weise bewirken müssen, dass den obigen Isomeriegesetzen genügt wird.

Wenn eine CH-Gruppe mit den drei freien Valenzen nur auf eine zweite CH-Gruppe wirkt, so entsteht das Molecül des Acetylens CH⋮CH, in dem alle Valenzen bereits beansprucht sind; ein Molecül C_6H_6 kann also bei solcher Verkettungsweise nicht zu Stande kommen.

Nimmt man an, dass jede CH-Gruppe mit zwei anderen CH-Gruppen Valenzen austauscht, so gelangt man zu der schon erwähnten „Kekulé'schen Formel“:

1.
CH
CH CH
CH CH
CH

Man kann endlich annehmen, dass jede CH-Gruppe mit drei anderen CH-Gruppen in directer Bindung steht; diese Möglichkeit wird durch die beiden Formeln:

2.
CH
CH CH
CH CH
CH

3.
CH
CH CH
CH CH
CH

ausgedrückt, welche von Claus aufgestellt sind. Die Formel Nr. 2 ist von Claus besonders vertheidigt und wird daher meist als die „Claus'sche Formel“ oder wegen des Aussehens, welches sie bei der graphischen Darstellung annimmt, als „Diagonal-Formel“ bezeichnet. Für die Formel Nr. 3 ist besonders Ladenburg eingetreten; ihr Grundgedanke lässt sich dahin aussprechen, dass jedes Kohlenstoffatom an drei andere gebunden ist, von denen zwei wieder untereinander direct gebunden sind, und kann auch durch die Formelbilder:

3a.
CH
CH CH
CH CH
CH

3b.
CH CH
CH
CH CH
CH

wiedergegeben werden, welche ihn nur in anderer graphischer Darstellung, wie die Formel 3. ausdrücken; man nennt sie die „Ladenburg'sche Formel“ oder wegen ihrer Erscheinung in der besonders gebräuchlichen Darstellung 3b. die „Prismenformel“.

Die drei eben entwickelten Formeln sind die einzigen Structurformeln, welche man bei Berücksichtigung des Satzes von der Gleichwerthigkeit der sechs CH-Gruppen und bei Anwendung des durch die Deutung der aliphatischen Verbin-

dungen traditionell gewordenen Grundsatzes, dass sich die Valenzen der Kohlenstoffatome paarweise gegenseitig sättigen, für das Benzol construiren kann.

Genügen sie nun auch dem Satz von der Existenz dreier isomerer Disubstitutionsprodukte?

Die KEKULÉ'sche Formel zunächst scheint diesem Satze nicht zu genügen; denn für die Verbindung $C_6H_4X_2$ erscheinen vier Formeln construirbar:

1a. X, C, XC, CH, HC, CH, C, H

1b. X, C, HC, CX, HC, CH, C, H

2. X, C, HC, CH, HC, CX, C, H

3. X, C, HC, CH, HC, CH, C, X;

(die noch übrig bleibende Combination:

X, C, HC, CH, XC, CH, C, H

ist offenbar identisch mit 2.). Die Verschiedenheit der beiden Formeln 1a. und 1b. würde aber verschwinden, wenn man die Bindungsverhältnisse des Kerns nicht starr, sondern von gewissen periodischen Bewegungen der Atome beeinflusst annimmt. Denkt man sich mit KEKULÉ z. B. die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome darin beruhend, dass dieselben in einer bestimmten Zeiteinheit einmal an einander prallen, während in derselben Zeiteinheit zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome zweimal an einander stossen, so kann man die Vorstellung gewinnen, dass die Beziehungen eines Benzolkohlenstoffatoms zu den beiden direct mit ihm verbundenen Kohlenstoffatomen des Kerns periodisch wechseln. Die drei Stösse, welche in der Zeiteinheit jedes Kohlenstoffatom mit seinen zwei Nachbarn auswechselt, würden sich in einander folgenden Zeiteinheiten stets anders vertheilen; die beiden Formeln:

X, C, XC, CH, HC, CH, C, H

X, C, XC, CH, HC, CH, C, H

drücken dann nicht zwei verschieden gebaute Molecüle, sondern vielmehr zwei Bewegungszustände eines und desselben Molecüls aus, und dem-

gemäss verschwindet auch die Verschiedenheit der obigen Formeln 1a und 1b. Eine solche Interpretation der KEKULÉ'schen Formel giebt uns eine anschauliche Erläuterung des ihr zu Grunde liegenden, aber durch unsere Structurformeln nicht deutlich ausdrückbaren Gedankens, dass jedes Kohlenstoffatom des Kerns durch drei Valenzen mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in directer und für diese beiden Kohlenstoffatome durchaus gleichartiger Beziehung steht. Zu demselben Ziel kann man natürlich auch durch andere Vorstellungen[1] von der Natur der Bindungen gelangen. Wesentlich für unseren Zweck ist nur das Zugeständniss, dass der Ort der einfachen und doppelten Bindungen nicht ein für alle Mal festgelegt ist, sondern dass die Bindungsart zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen periodisch wechselt. Das KEKULÉ'sche Symbol in dieser Auffassung bezeichnet man als die „KEKULÉ'sche Oscillationsformel des Benzols".

Betrachten wir nun die Diagonalformel unter dem Gesichtspunkt des zweiten Isomeriegesetzes, so ist zunächst durchaus einleuchtend, dass die Formeln:

1. X, C, XC, CH, HC, CH, CH und 2. X, C, HC, CH, XC, CH, CH

zwei wesentlich verschiedene Verbindungen darstellen müssen. Es ist ferner ebenso einleuchtend, dass die Formeln:

1a. X, C, HC, CX, HC, CH, C, H und 2a. X, C, HC, CH, HC, CX, CH

bezw. mit den Formeln 1. und 2. identisch sind und demgemäss keine neuen Isomeren repräsentiren. Es ist dagegen nicht sofort ersichtlich, wie ein dritter Isomeriefall ermöglicht werden kann; denn die noch übrig bleibende Combination:

3. X, C, HC, CH, HC, CH, C, X

[1] Vgl. KNORR in der S. 47 citirten Abhandlung.

erscheint beim ersten Anblick zwar als neu, bei näherer Betrachtung der Structurverhältnisse aber als identisch mit den Formeln 1. und 1a. Die beiden Kohlenstoffatome, welche die Substituenten X tragen, sind ja in allen drei Formeln einerseits direct mit einander verbunden und stehen ausserdem noch auf vier anderen Wegen, deren jeder über zwei zwischengelagerte Kohlenstoffatome führt, mit einander in Beziehung. Die Verschiedenheit der Formeln 1 und 1a einerseits und 3 andererseits erscheint demnach nur durch die zufällig gewählte graphische Darstellung der Bindungsverhältnisse bedingt, verschwindet aber, wenn man die Bindungsverhältnisse an sich berücksichtigt. Um die Formel 3 als structurverschieden von den Formeln 1 und 1a erscheinen zu lassen, ist die Annahme nothwendig, dass die Bindungsart zwischen den mit X verbundenen C-Atomen der Formel 3, welche in der Sechseck-Formel durch eine Diagonale dargestellt ist, sich in irgendwelcher Weise von der durch eine Seite des Sechsecks wiedergegebenen Bindungsart der in den Formeln 1 und 1a mit den Substituenten X verbundenen C-Atome unterscheidet. Erst wenn man die Diagonalformel in dieser Weise „auslegt" und demnach einen Unterschied zwischen „peripherischer" und „diagonaler" oder „centraler" Bindung stipulirt (vgl. S. 59—60), erscheint sie geeignet, die Existenz von drei isomeren Disubstitutiosnprodukten zu erklären.

Es erübrigt noch die Discussion der Prismenformel in Bezug auf das zweite Isomeriegesetz (S. 49). Man erkennt leicht, dass die Formeln:

```
1. HC————CX                2. HC- - - -CX
      CX          und            CH
   HC——  ——CH                HC——  ——CH
        CH                         CX
```

wesentlich von einander verschieden sind, dass die Formeln:

```
1a. XC- - - -CX            2a. HC————CX
       CH         und             CH
    CH——  ——CH                XC——  ——CH
        CH                         CH
```

bezw. mit 1 und 2 identisch sind. Die noch übrig bleibende Combination:

```
3. CH- - - -CX
      CH
   CH——  ——CX
       CH
```

erscheint zwar zunächst mit 1 und 1a darin übereinstimmend, dass auch in ihr die mit X verbundenen C-Atome mit einander in directer

Bindung stehen. Aber bei näherer Betrachtung erweist sie sich als wesentlich verschieden; denn die beiden Substituententräger in Formel 1 und 1a stehen mit einander ausserdem noch durch Vermittelung eines Kohlenstoffatoms in *indirecter* Bindung, während in Formel 3 der kürzeste indirecte Weg von einer Gruppe CX zur zweiten über zwei zwischenliegende Kohlenstoffatome führt.

Die Prismenformel lässt demnach durch die in ihr ausgedrückten Bindungsverhältnisse vollkommen deutlich die Existenzmöglichkeit von drei und nur drei structurisomeren Diderivaten erkennen. Sie erweist sich darin der Kekulé'schen Formel und der Claus'schen Diagonalformel, welche beide erst gewisser Interpretationen bedürfen, um mit dem zweiten Isomeriegesetz in Einklang gebracht zu werden, als entschieden überlegen.

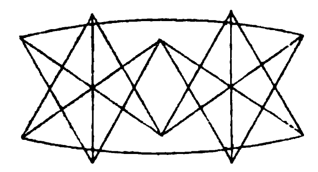
Man sollte demgemäss denken, dass zu jener Zeit, als man von der Benzolformel in erster Linie die Erklärung der Substitutionsprodukte verlangte, die Prismenformel, deren Ueberlegenheit in dieser Beziehung von Ladenburg wiederholt in überzeugender Weise dargelegt wurde, auch allgemein von den Erforschern der Benzolgruppe zur Darstellung ihrer Untersuchungen vor den beiden anderen Formeln bevorzugt wäre.

Allein in den Abhandlungen jener Zeit, soweit sie sich nicht unmittelbar auf die Frage nach der Constitution des Benzols beziehen, finden wir kaum jemals die Prismenformel benutzt. Auch die Diagonalformel wurde von den zahlreichen Bearbeitern der Benzolsubstitutionsprodukte kaum berücksichtigt; man konnte sich mit jener für die Erklärung der drei Reihen von Derivaten nothwendigen Interpretation, welche eine gewisse *räumliche* Deutung der Structurformel bedingte, nicht befreunden, wie man in jener Zeit überhaupt allen Speculationen über den räumlichen Bau der Molecüle noch abgeneigt war. Die Kekulé'sche Formel dagegen, obwohl ihr *Bild* zu der falschen Folgerung von vier isomeren Disubstitutionsprodukten verleiten konnte, behauptete sich trotzdem als Alleinherrscherin.

Es lag dies hauptsächlich daran, dass man zu gleicher Zeit bereits vielfach die „Verbindungen mit condensirten Benzolkernen" studirte und daher auch die Erfüllung der *zweiten* Forderung (S. 48) zum Kriterium bei der Beurtheilung der Benzolformeln machte. Die Aneinanderlagerung zweier Benzolkerne lässt sich nämlich mit Hülfe der Kekulé'schen Formel sehr leicht und elegant formuliren, wie die aus der Kekulé'schen Formel sich ergebende Naphtalinformel:

```
        CH     CH
      //  \   /  \\
    HC      C      CH
                   |
    HC      C      CH
      \\  /   \  //
        CH     CH
```

zeigt; auf Grund derartiger Formeln fanden auch die Isomerieverhältnisse der mehrkernigen Kohlenwasserstoffe eine durchaus befriedigende und leicht verständliche Deutung. Dagegen erwies sich die Prismenformel, bei deren Anwendung man beispielsweise die Bindungsverhältnisse des Naphtalinmoleculs durch das Schema:



ausdrücken kann, für die Uebertragung auf mehrkernige Verbindungen als unbequem und führte zu weniger leicht übersehbaren Formeln. Die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse, ferner die Frage, wie sich die Diagonalformel in diesem Punkte bewährt, werden bei Besprechung der mehrkernigen Verbindungen (Gruppe D des zweiten Buchs) noch näher zu discutiren sein.

In eine neue Phase ist das Benzolproblem getreten, seit A. v. Baeyer die Hydroderivate der Benzolkörper speciell mit Rücksicht auf die Constitution des Benzols zu untersuchen begann (1886). Die Erfüllung der dritten Forderung (S. 48), welche bis dahin wenig beachtet zu werden brauchte, wurde nunmehr von entscheidender Bedeutung. Das Studium jener Hydroderivate konnte in zwei Richtungen für Schlüsse auf die Constitution des Benzols verwerthet werden.

Einmal handelte es sich um die Frage, welche gegenseitige Stellung die ursprünglichen Substituenten des Benzolkerns zu einander einnehmen, nachdem der Benzolkern durch Aufnahme von sechs einwerthigen Addenden in den Hexamethylenring:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array}$$

übergeführt ist. In dieser Beziehung führen die Formeln von Kekulé und Claus einerseits, diejenige von Ladenburg andererseits zu wesentlich verschiedenen Folgerungen, die indess an dieser Stelle noch nicht in verständlicher Weise dargelegt werden können. Ihre Discussion an der Hand des Beobachtungsmaterials mag daher bis zur speciellen Besprechung der hydroaromatischen Verbindungen (Gruppe C des zweiten Buchs) verschoben werden. Doch muss hier schon das Ergebniss derselben mitgetheilt werden: es hat sich gezeigt, dass die Ladenburg'sche Prismenformel nicht im Stande ist, die beobachteten Uebergänge von Benzolderivaten in Hexamethylenderivate zu

erklären. Die Prismenformel kann danach als ausgeschlossen gelten.

Andererseits trat bei diesen Untersuchungen erst der chemische Charakter der Additionsprodukte in seiner Verschiedenheit von dem Charakter der eigentlichen aromatischen Verbindungen mit voller Deutlichkeit zu Tage: ein Umstand, dem für die Beurtheilung des Benzolproblems eine sehr grosse Bedeutung beigelegt werden muss, wie an dem besonders eingehend von BAEYER untersuchten Beispiel der Hydroterephtalsäuren gleich deutlich werden wird.

Die Terephtalsäure — ein Dicarboxylsubstitutionsprodukt des Benzols: $C_6H_4(CO_2H)_2$ — kann durch Reductionsprocesse unter successiver Aufnahme von je zwei Wasserstoffatomen in wasserstoffreichere Säuren verwandelt werden. Diese wasserstoffreicheren Säuren existiren in isomeren Formen, worauf einzugehen indessen an dieser Stelle noch nicht nöthig ist; es genügt zunächst, die empirische Zusammensetzung der Terephtalsäure und ihrer Reductionsprodukte zu vergleichen:

$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_6(CO_2H)_2$	$C_6H_8(CO_2H)_2$	$C_6H_{10}(CO_2H)_2$.
Terephtalsäure	Dihydroterephtals.	Tetrahydroterephtals.	Hexahydroterephtals

Im Sinne der KEKULÉ'schen Formulirung des Benzols würde das Verhältniss dieser Säuren zu einander durch die Formeln:

```
      CO2H              CO2H               CO2H              CO2H
       |                 |                  |                 |
       C                 CH                 CH                CH
    //    \           /     \            /     \           /     \
  HC       CH      H2C       CH       H2C       CH      H2C       CH2
   |        ||       |        ||        |        ||       |         |   ,
  HC       CH       HC       CH       H2C       CH      H2C       CH2
    \\    /           \\    /            \     /           \     /
       C                 C                  CH                CH
       |                 |                  |                 |
      CO2H              CO2H               CO2H              CO2H
 Terephtalsäure    Dihydrosäuren     Tetrahydrosäuren   Hexahydrosäuren
```

in welchen die Stellung der Doppelbindungen einstweilen willkürlich angenommen ist, auszudrücken sein.

Diesen Formeln entspricht nun allerdings das Verhalten der hydrirten Säuren vollkommen. Die sechsfach hydrirten Säuren zeigen die Beständigkeit gesättigter Verbindungen, die vierfach und zweifach hydrirten Säuren die Unbeständigkeit der ungesättigten Säuren; von Kaliumpermanganat werden die letzteren schon in der Kälte momentan oxydirt. Die Gegenwart einer Doppelbindung im Molecül der Tetrahydrosäuren giebt sich durch die Fähigkeit, 1 Mol. Brom bezw. Bromwasserstoff zu addiren zu erkennen, während die Dihydrosäuren 2 Mol. Brom bezw. Bromwasserstoff zu fixiren vermögen und hierdurch als Verbindungen mit zwei Doppelbindungen charakterisirt werden. Gehen wir demnach von den Hexahydrosäuren über die Tetrahydrosäuren zu den Dihydrosäuren zurück, so beobachten wir jedesmal als Folge des

Austritts von je zwei Wasserstoffatomen das Auftreten einer Doppelbindung.

Die Kekulé'sche Formel der Terephtalsäure selbst lässt nun vermuthen, dass diese Säure sich als eine ungesättigte Verbindung mit *drei* Doppelbindungen erweisen wird. Der Uebergang von den Dihydrosäuren zur Terephtalsäure erscheint in den obigen Formelbildern nur als *letzte*, aber durchaus gleichwerthige Phase bei der schrittweisen Rückverwandlung der höchsten Hydrirungsstufe in das entsprechende Benzolderivat.

Dem entsprechen aber die Thatsachen in keiner Weise. Die Terephtalsäure ist eine höchst beständige Substanz, welche durchaus nicht den Charakter einer ungesättigten Säure besitzt; sie zeigt nicht mehr die leichte Oxydirbarkeit durch Kaliumpermanganat, nicht mehr die Aufnahmefähigkeit für Brom und Bromwasserstoff. Während wir demnach sehen, dass bei der Wasserstoffentziehung aus den Hexahydrosäuren die successive Entfernung des ersten und zweiten Wasserstoffatompaars eine schrittweise Aenderung der Eigenschaften bedingt, wird durch die Entziehung des dritten Wasserstoffatompaars eine sprunghafte Aenderung der Eigenschaften veranlasst: es stellt sich jetzt eben der „aromatische" Charakter ein, der das echte Benzolderivat von seinen Hydroderivaten scharf unterscheidet.

Die Terephtalsäure ist zu dieser Erörterung nur als das bestuntersuchte Beispiel gewählt. Was für sie gilt, gilt für die Benzolderivate überhaupt, soweit sie eben aromatischen Charakter zeigen. Die Benzolsubstitutionsprodukte selbst verhalten sich nicht wie Verbindungen mit doppelten Kohlenstoffbindungen, ihre Hydroderivate dagegen besitzen das für ungesättigte Verbindungen charakteristische Additionsvermögen. Die Berücksichtigung dieser Verhältnisse zwingt uns zu dem Urtheil, dass die Kekulé'schen Formel — als Structurformel im gewöhnlichen Sinne betrachtet — das Verhältniss der Benzolderivate zu ihren Hydroderivaten nicht in einer den Thatsachen entsprechenden Weise zur Anschauung bringt. Denn es ist kaum ein Grund einzusehen, warum die Bildung der dritten Doppelbindung eine so wesentlich andere Wirkung ausüben soll, wie die Bildung der ersten und zweiten Doppelbindung. Man könnte daran denken, die symmetrische Lage der drei Doppelbindungen als Ursache für die Veränderung ihrer Eigenschaften heranzuziehen; aber wir kennen unter den isomeren Dihydroterephtalsäuren solche von ebenfalls symmetrischer Structur:

```
        CO2H
         |
        CH
      /    \
   HC        CH
   ||        ||     ,
   HC        CH
      \    /
        CH
         |
        CO2H
```

die trotzdem durchaus den Charakter der ungesättigten Säuren tragen. Dass gerade durch die Gegenwart von drei symmetrisch vertheilten Doppelbindungen der Charakter so wesentlich modificirt werden sollte, dürfte wenig plausibel erscheinen.

Allein es ist oben schon darauf hingewiesen (S. 51—52), dass nach der Kekulé'schen Auffassung im Benzolkern eigentlich gar nicht Doppelbindungen im gewöhnlichen Sinne anzunehmen sind. Das Symbol der Kekulé'schen Auffassung freilich weist drei Doppelbindungen auf, aber nur deshalb, weil ihr Grundgedanke durch unsere gewöhnlichen Structurformeln, bei denen wir eine paarweise Sättigung aller Valenzen zu verlangen gewöhnt sind, nicht zum Ausdruck gebracht werden kann. Ihr gedanklicher Inhalt dagegen besteht in der Annahme, dass jedes Kohlenstoffatom des Kerns durch drei Valenzen mit zwei anderen Kohlenstoffatomen des Kerns in directer und für beide durchaus gleichartiger Beziehung steht. Wenn man die Formel Kekulé's derart auffasst, so erkennt man, dass diese eigenthümliche Bindungsart der Kohlenstoffatome eben nur im Benzolkern selbst, nicht aber im hydrirten Benzolkern existiren kann. Denn sie ist ja abhängig von der bei den Hydroderivaten nicht mehr erfüllten Bedingung, dass jedes Kohlenstoffatom des Kerns nur eine Valenz ausserhalb des Kerns absättigt. Durch die Aufnahme der additionellen Wasserstoffatome wird dieser Zustand zunächst bei zwei, dann bei vier Kohlenstoffatomen gestört; und die übrig bleibenden, von der Hydrirung noch nicht betroffenen Kohlenstoffatome lassen ihre Valenzen nun paarweise — d. h. also zu eigentlichen Doppelbindungen — zusammentreten. Durch eine solche Betrachtung gelangt man also auf Grund der Kekulé'schen Auffassung zu einem Verständniss der merkwürdigen Unterschiede zwischen eigentlichen Benzolderivaten und ihren Hydroverbindungen.

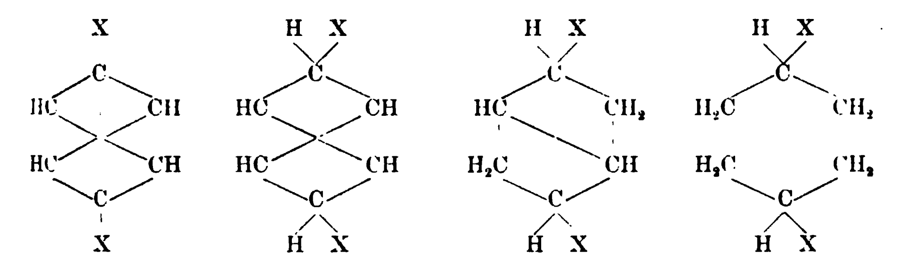
Die neuen Gesichtspunkte, welche durch jene Baeyer'schen Experimentalarbeiten eröffnet wurden, führten indess Baeyer[1] zunächst zur Entwickelung einer neuen Auffassung von der Constitution des Benzols, die als die „centrische" Auffassung bezeichnet werden kann und durch die sogenannte „centrische" Formel des Benzols:

```
        H
        C
      /   \
   HC       CH
      \   /
      /   \
   HC       CH
      \   /
        C
        H
```

[1] Die centrische Formel hatte bereits Armstrong kurz vor Baeyer vorgeschlagen. Fast zu derselben Zeit gab auch Claus seiner Diagonalformel die auf S. 59—60 wiedergegebene Interpretation, durch welche dieselbe mit der centrischen Formel fast gleichbedeutend wird.

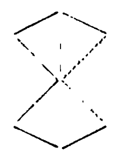
graphisch dargestellt wird. Es wird angenommen, dass je eine Valenz von jedem Kohlenstoffatom nach dem Inneren des Ringes gerichtet ist, und dass diese sechs Valenzen infolge der völlig symmetrischen Lage ihrer Angriffspunkte sich gegenseitig derart paralysiren, dass sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen. Bei der Addition wird ein Theil dieser Valenzen zur Bindung von Addenden ausserhalb des Kerns verwendet, der Gleichgewichtszustand der übrig bleibenden, nach innen gerichteten Valenzen wird dadurch gestört, und sie sättigen sich daher gegenseitig in der gewöhnlichen Form der Doppelbindung.

Die Diagonalformel des Benzols enthält überhaupt keine Doppelbindungen. Wollte man sie als Structurformel im gewöhnlichen Sinne ansehen, so käme man dazu, das Verhältniss der Benzolderivate zu ihren Hydroverbindungen durch Formeln folgender Art auszudrücken:



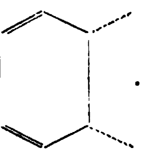
— Formeln, welche dem Verhalten der Dihydro- und Tetrahydroderivate nicht gerecht werden.

Allein dieser Widerspruch verschwindet ebenfalls, wenn man die Diagonalformel nicht nur nach ihrer Form beurtheilt, sondern über die Verhältnisse, welche durch die „centralen“ Bindungen bedingt werden können, näher nachdenkt. Die drei Bindungen, welche in dem Sechseckschema durch Diagonalen dargestellt werden, treffen sich in einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt. Hierdurch kann gewissermassen eine Verschmelzung dieser drei Anziehungsausgleichungen bewirkt werden, derart, dass nun jedes Kohlenstoffatom zugleich mit allen fünf anderen Kohlenstoffatomen des Benzolkerns in directe Verbindung getreten ist. Wenn von diesen centralen Valenzen nun zwei zur Addition verwendet werden, wie dies durch die punktirten Linien des folgenden Schemas:



angedeutet wird, so wird dem von der centralen Bindung verbliebenen Rest das Gleichgewicht entzogen, und die vier noch übrigen

Valenzen können paarweise unter Bildung von Doppelbindungen zusammentreten:



Auch die Diagonalformel führt somit — in dieser Weise „centrisch" aufgefasst — zu einem Verständniss der Erscheinung, dass sich im Gegensatz zu den eigentlichen Benzolderivaten die Dihydro- und Tetrahydroderivate wie ungesättigte Verbindungen verhalten. Aber ihr Symbol lässt ebenso wie das Kekulé'sche Symbol diese Beziehungen nicht unmittelbar ablesen; es bedarf dazu erst einer Interpretation des Begriffs der centralen Valenzen.

So ist durch die Untersuchungen über die Isomerie der Substitutionsprodukte des Benzols und schliesslich durch die Erkenntniss der Beziehungen zwischen aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, deren Förderung vor Allem A. v. Baeyer zu danken ist, eine Auffassung von der Constitution des Benzols gezeitigt, welche man in den folgenden Worten aussprechen kann:

> Das Molecül des Benzols besteht aus sechs CH-Gruppen, welche völlig gleichartig durch die von jeder einzelnen Gruppe ausgehenden drei Kohlenstoffvalenzen — in Summa demnach achtzehn — zu einem Ringsystem vereinigt werden. Da zum Zusammenhalt der sechs Gruppen die Aufwendung von zwölf Valenzen genügen würde, so ist ein Ueberschuss von sechs Valenzen vorhanden, welcher eine dichtere Bindung der sechs einzelnen Ringglieder in einer anderen als der gewöhnlichen Bindungsform bewirkt. Wenn bei Additionsvorgängen diese sechs überschüssigen Valenzen — in drei Paaren von je zwei — für die Bindung von an den Kern sich anlagernden Gruppen nutzbar gemacht werden, so werden hierdurch die inneren Bindungsverhältnisse des Kerns derart geändert, dass sich die einzelnen Valenzen in der gewöhnlichen Form der Doppelbindung bezw. einfachen Bindung paarweise absättigen.

Diese Auffassung findet ihren deutlichsten Ausdruck in der „centrischen" Formel von Armstrong und Baeyer:

H
C
HC CH
HC CH ,
C
H

die demnach wohl als das zur Zeit zweckmässigste Benzolsymbol zu bezeichnen ist. Allein auch die Kekulé'sche Oscillationsformel und die Claus'sche Diagonalformel:

```
        H                          H
        |                          |
        C                          C
     //   \                      /   \
  H—C      C—H               H—C      C—H
                                |  ><  |
  H—C      C—H               H—C   |  C—H
     \\   /                      \   /
        C                          C
        |                          |
        H                          H
```

erscheinen anwendbar, wenn man aus diesen Symbolen nicht die Annahme von drei gewöhnlichen Doppelbindungen bezw. neun gleichwerthigen einfachen Bindungen herausliest, sondern sie im Sinne der oben gegebenen Interpretationen (S. 58—60) benutzt.

Worauf jene eigenartige Bindungsform beruht, ob im Sinne der Kekulé'schen Formel jedes Kohlenstoffatom nur mit seinen beiden Nachbarn in eigenthümlicher Bindung steht, ob im Sinne der centrischen Auffassung jedes Kohlenstoffatom durch einen Theil seiner Anziehungskraft mit allen fünf Kohlenstoffatomen desselben Kerns in directer Beziehung steht, — zur Beurtheilung derartiger Fragen besitzen wir einstweilen keine genügenden Anhaltspunkte. Auch erscheint es keineswegs nothwendig, dass die Bindungsverhältnisse innerhalb des Benzolkerns stets die gleichen sind; vielmehr ist es denkbar, dass in verschiedenen Substitutionsprodukten des Benzols die Bindungsverhältnisse des Kerns bis zu einem gewissen Grade verschieden sein können.

Den eigenthümlichen Zustand jener sechs Valenzen, welche nach der centrischen Auffassung des Benzolkerns nicht in der gewöhnlichen Bindungsform zur Geltung kommen, nennt Bamberger den Zustand „potentieller" Bindung und unterscheidet ihn durch diese Bezeichnung von der „actuellen" Bindung, bei welcher sich die Valenzen in gewöhnlicher Art paarweise ausgleichen.

Nachdem wir eine Anschauung von der Constitution des Benzols gewonnen haben, welche eine Anzahl von Valenzen in dem Zustand der „potentiellen" Bindung erscheinen lässt, können wir, da dieser Zustand den aliphatischen und alicyclischen Verbindungen fremd ist, auch die vierte, an die Benzolformel gestellte Anforderung (S. 48):

> dass sie für die Eigenthümlichkeit des aromatischen Charakters eine Ursache erkennen lasse,

als erfüllt ansehen.

Warum aber tritt dieser Zustand der potentiellen Bindung nur im Sechskohlenstoffring ein (Forderung 5 auf S. 48)? Die Betrachtung der centrischen Formel giebt darüber keinen Aufschluss; denn wir

können analoge Formeln für jeden beliebigen anderen Kohlenstoffring aufstellen:

```
        H                      H         H
                                \       /
        CH                       C  —  C
       /  \                                   etc.
H—C ——— C—H                      C  —  C
                                /       \
                               H         H
```

Es bleibt uns demnach nur die **Annahme** übrig, dass für die potentielle Bindung die Gegenwart von **sechs** centrischen Valenzen nothwendige Bedingung sei. Diese Annahme ist natürlich keine Erklärung, sondern nur ein Ausdruck für unsere Erfahrung. Doch führt, wie BAMBERGER[1] gezeigt hat, die Verfolgung des Gedankens, dass nur ein „hexacentrisches" System Träger aromatischer Functionen sein kann, zu sehr bemerkenswerthen Consequenzen für die Deutung jener heterocyclischen Verbindungen, welche — den Benzolderivaten ähnlich — „aromatischen" Charakter zeigen; Näheres hierüber vgl. im dritten Buch.

Der Versuch, aus den physikalischen Eigenschaften des Benzols bezw. seiner Derivate auf die Structur des aromatischen Kerns zu schliessen[2], ist unter Benutzung des specifischen Volums, des specifischen Lichtbrechungsvermögens und der Verbrennungswärme gemacht worden. Es ergab sich z. B., dass der beobachtete Werth des specifischen Lichtbrechungsvermögens mit derjenigen Zahl übereinstimmt, welche man unter Berücksichtigung von gewissen, an aliphatischen Verbindungen festgestellten Gesetzmässigkeiten (vgl. Anhang) unter der Annahme von drei einfachen Bindungen und drei Doppelbindungen im Benzolmolecül berechnen kann; die Zahl dagegen, welche sich unter der Annahme von neun einfachen Bindungen berechnet, erwies sich als erheblich abweichend von dem beobachteten Werth. Diesen Nachweis kann man wohl als ein Argument für die KEKULÉ'sche Formel betrachten, braucht aber die Diagonalformel oder centrische Formel deswegen keineswegs als widerlegt anzusehen; denn die letzteren Formeln setzen eben eine eigenthümliche Art der Valenzausgleichung voraus, die bei aliphatischen Verbindungen nicht angenommen wird, und deren Einfluss auf physikalische Constanten daher aus einem der aliphatischen Gruppe angehörigen Beobachtungsmaterial nicht ermittelt werden kann. Derartige Schlüsse haben daher bisher die Ansichten über die Constitution des Benzols nicht wesentlich zu beeinflussen vermocht; auch führte die Anwendung verschiedener physikalischer Methoden nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Neuerdings hat sich auch die physikalisch-chemische Forschung dem für die Beurtheilung der Benzolconstitution so wichtigen Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen zugewandt. STOHMANN studirte den Einfluss, welchen die stufenweise Hydrirung auf die thermischen Constanten ausübt, BRÜHL studirte ihren Einfluss auf

[1] Vgl. Ber. **24**, 1758 (1891).

[2] BRÜHL, Ann. **200**, 228 (1879). Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 343 (1887). J. pr. [2] **49**, 201, 503 (1894). Ber. **27**, 1065 (1894). — THOMSEN, Ber. **13**, 1808 (1880). Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 59 (1891). — R. SCHIFF, Ann. **220**, 303 (1883). — LOSSEN u. ZANDER, Ann. **225**, 119 (1884). — HORSTMANN, Ber. **21**, 2211 (1888). — DIEFFENBACH, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 573 (1890). — STOHMANN u. KLEBER, J. pr. [2] **43**, 1, 538 (1891). — STOHMANN u. LANGBEIN, J. pr. [2] **48**, 447 (1893).

die optischen Constanten und auf die Dichte. Bei der Discussion des gesammten, heute vorliegenden Materials, kommt BRÜHL zu dem Resultat, dass unter den Structurformeln des Benzols die KEKULÉ'sche Formel allein mit den Beobachtungen zu vereinen ist; bei ihrer Annahme hat man sich indess zu vergegenwärtigen, dass die drei Doppelbindungen im Benzolkern einen anderen Festigkeitswerth als die Doppelbindungen aliphatischer Verbindungen besitzen (vgl. hierzu S. 58 u. 64).

Näheres über die Einzelheiten dieser physikalisch-chemischen Untersuchungen vgl. im Anhang zu Bd. II.

Versuche zur Stereochemie des Benzolkerns[1].

Wie in dem vorigen Abschnitt dargelegt ist, haben die Bemühungen, eine Structurformel für das Benzol aufzustellen, das Resultat ergeben, dass es nicht möglich ist, unter Beibehaltung der Annahme von paarweise bestimmter Ausgleichung der Valenzen, welche für die Deutung der aliphatischen Verbindungen in keinem Falle versagt, einen durchaus befriedigenden Ausdruck für die Constitution des Benzols aufzufinden. Eine besondere Bindungsform, die durch die Bezeichnung „potentielle Bindung" von der gewöhnlichen „actuellen" unterschieden wurde, nahm man schliesslich an, um dem Verhalten der aromatischen Körper gerecht zu werden. Die Frage nach der Constitution des Benzols ist damit natürlich keineswegs gelöst, sondern nur gewissermassen aus dem Bereich der „Structurchemie" ausgewiesen worden.

Man könnte hoffen, dass die Erörterung der räumlichen Verhältnisse des Benzolmolecüls uns zu einer präciseren Vorstellung über die Natur der „potentiellen" Bindung verhelfen wird. Von den Bemühungen, ein „Benzolmodell" zu construiren, seien einige hier ganz kurz angedeutet.

Da das Benzolmolecül nothwendigerweise aus sechs vollständig symmetrisch angeordneten CH-Gruppen bestehen muss, so liegt es nahe, es in Beziehung zu derjenigen geometrischen Figur zu bringen, welche eine völlig regelmässige räumliche Anordnung von sechs Punkten darstellt, — zum regulären Octaëder. So haben denn J. THOMSEN und F. HERRMANN die Annahme discutirt, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns in den Ecken eines regulären Octaëders orientirt sind.

In wesentlich anderer Weise bringt H. SACHSE das Octaëder in Beziehung zur Configuration des Benzolmolecüls. Man entferne an einem Octaëdermodell (aus Carton) zwei parallel liegende Dreiecke und befestige auf jedem der sechs übrigen Dreiecke ein reguläres Tetraëder so, dass die ersteren die Grundflächen der aufsitzenden Tetraëder bilden.

---

[1] THOMSEN, Ber. **19**, 2944 (1886). — LE BEL, Bull. **38**, 98 (1882). — HERMANN, Ber. **21**, 1949 (1888); **23**, 2062 (1890). — SACHSE, Ber. **21**, 2530 (1880). Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 214 (1893). — BAEYER, Ann. **245**, 121 (1888). — MARSH, Philosophical Magazine **26**, 429 (1888). — LEWKOWITSCH, Journ. Soc. **53**, 781 (1888). — LOSCHMIDT, Monatsh. **11**, 28 (1890). — VAUBEL, J. pr. [2] **44**, 137, 572 (1891); **49**, 308; **50**, 58 (1894). — DIAMAND, Cöthener Chem.-Ztg. **18**, 155 (1894). — VAN'T HOFF, Lagerung d. Atome im Raume (2. Aufl., Braunschweig 1894), S. 92.

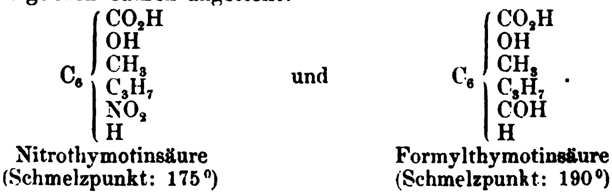
In den Centren der aufsitzenden Tetraëder denkt sich SACHSE die Schwerpunkte der sechs Kohlenstoffatome, welche demnach zu je dreien in zwei parallelen Ebenen liegen; die Ecken der Tetraëder stellen die Affinitätspunkte dar. Man erkennt, dass jedes Tetraëder eine Ecke zur Bindung von einwerthigen Atomen oder Gruppen frei hat. Man erkennt ferner, dass je drei Ecken eines jeden Tetraëders von den beiden Nachbar-Tetraëdern, die sich an zwei Kanten anlagern, in Anspruch genommen werden; so gelangt der Grundgedanke der KEKULÉ'schen Auffassung, dass jedes Kohlenstoffatom drei Valenzen in durchaus gleichartiger Weise zur Bindung zweier Nachbaratome verwendet, zu einer anschaulichen Darstellung. In jeder Ecke des octaëdrischen Hohlraums sieht man drei Tetraëderecken zusammenstossen; so bietet sich eine Anschauung für den Unterschied von potentieller und actueller Bindung: bei der actuellen Bindung berühren sich die Affinitätspunkte verschiedener Atome nur paarweise, bei der potentiellen Bindung treffen sich drei Affinitätspunkte von je drei Atomen in einem Punkt.

Das SACHSE'sche Benzolmodell entspricht nach BRÜHL auch den physikalischen Erfahrungen (vgl. S. 62—63).

Indem hier nur auf jene Anschauungen verwiesen ist, welche das Benzolmodell in Beziehung zum Octaëder bringen, sollen übrigens andere Annahmen — z. B. diejenige, dass die Centren aller sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene, also den üblichen Benzolsymbolen entsprechend in den Ecken eines regulären Sechsecks, gelagert sind, — weder als ausgeschlossen noch auch als unwahrscheinlich bezeichnet werden. Nur liegt für ein Lehrbuch einstweilen überhaupt nicht Veranlassung vor, auf diese Betrachtungen näher als mit einem einfachen Hinweis einzugehen, da sich für die Bearbeitung der aromatischen Verbindungen bisher noch keine jener Hypothesen als förderlich erwiesen hat.

Eine experimentelle Basis für die Stereochemie des Benzolkerns besitzen wir nicht; denn wir kennen unter den Substitutionsprodukten des Benzols noch keinen einzigen Fall von Stereoisomerie — abgesehen von solchen Beispielen, bei denen Stereoisomerie durch die Structur der Seitenketten möglich wird. Wenn etwa die Configuration des Benzolkerns bei Substitution gewisser Wasserstoffatome verschiedene räumliche Anordnungen ermöglicht, die zu einander im Verhältniss der Enantiomorphie stehen, so können wir freilich bei den synthetisch gewonnenen Produkten, die in diesem Fall „racemische" Modificationen wären, deshalb noch nicht erwarten, die Isomerie direct zu beobachten. Aber die synthetischen Produkte sollten dann in optisch active Modificationen gespalten werden können. Die Versuche[1], die in

[1] Vgl. die S. 63 citirten Abhandlungen von LE BEL und LEWKOWITSCH. — Neuere, unveröffentliche Versuche sind ferner von V. MEYER mit LÜHN und SUDBOROUGH an den beiden folgenden Säuren angestellt:



$C_6 \begin{cases} CO_2H \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \\ NO_2 \\ H \end{cases}$ und $C_6 \begin{cases} CO_2H \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \\ COH \\ H \end{cases}$.

Nitrothymotinsäure (Schmelzpunkt: 175°) — Formylthymotinsäure (Schmelzpunkt: 190°)

dieser Richtung angestellt worden sind, verliefen indess bislang ergebnisslos; freilich sind sie vielleicht noch zu wenig zahlreich und nicht systematisch genug verfolgt, als dass man zu der Ansicht berechtigt wäre, die Configuration des Benzolkerns ermögliche überhaupt nicht das Auftreten activer Modificationen bei Substitutionsprodukten. Für diese Ansicht fällt der Umstand mehr in's Gewicht, dass bei den zahlreichen Benzolderivaten, die man entweder direct in der Natur vorkommend gefunden oder aus complicirteren (und häufig aus activen) Naturprodukten abgespalten hat, die Erscheinung der optischen Activität niemals — ausser in den Fällen, wo die Seitenketten asymmetrische Kohlenstoffatome enthielten, — constatirt ist.

Sechstes Kapitel.

Die Isomerie bei den Substitutionsprodukten des Benzols.

(Die Isomeriegesetze des Benzols und ihr Beweis. — Die Ortsbestimmung. — Nomenclatur der Substitutionsprodukte. — Regelmässigkeiten für den Eintritt der Substituenten und ihre wechselseitige Wirkung.)

Die Isomeriegesetze des Benzols und ihr Beweis.

Schon im vorigen Kapitel wurden die beiden wichtigsten „Isomeriegesetze“, welche das Studium der Benzolsubstitutionsprodukte ergeben hat, erwähnt:

I. Monosubstitutionsprodukte existiren nur in einer Form;

II. Disubstitutionsprodukte existiren in drei isomeren Formen.

Für diese beiden Sätze konnte ein exacter Beweis[1] geliefert werden, der im Folgenden nun mitzutheilen ist. Zum Verständniss gewisser Bezeichnungen sei vorangeschickt, dass man die drei Reihen isomerer Diderivate als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen von einander zu unterscheiden pflegt.

Zunächst konnte Ladenburg den Nachweis führen, dass

1. im Benzolmolecül vier gleichwerthige Wasserstoffatome existiren,

die mit *a*, *b*, *c* und *d* bezeichnet werden mögen. Es lässt sich nämlich das gewöhnliche Phenol $C_6H_5(OH)$ durch Einwirkung von Bromphosphor

Sie wurden durch die Erwägung veranlasst, dass vielleicht ein Benzolkern, bei welchem jede einzelne der nach aussen gerichteten Valenzen in verschiedenartiger Weise beansprucht ist, ähnliche Verhältnisse zeigen möchte, wie ein Kohlenstoffatom, das durch seine vier Valenzen mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist. Es ergab sich, dass bei der fractionirten Krystallisation der Cinchonin-, Codeïn- und Strychninsalze eine Zerlegung in active Modificationen nicht gelang. Auch durch Pilzculturen — mittelst Penicillium glaucum — in Gegenwart von Nährsalzen konnte Activität nicht hervorgebracht werden, wobei indess zu bemerken ist, dass wegen der Giftigkeit der Säuren die Lösungen ausserordentlich verdünnt angewendet werden mussten.

[1] Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen (Braunschweig 1876); vgl. daselbst und in der S. 46 citirten Bearbeitung R. Meyer's (S. 76 ff.) auch die Literaturangaben.

in Brombenzol, und letzteres durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure in Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ überführen; die Hydroxylgruppe des Phenols und die Carboxylgruppe der Benzoësäure vertreten demnach dasselbe Wasserstoffatom *a* des Benzols. Nun existiren drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, welche alle wieder in Benzoësäure zurückgeführt werden können; ihre Carboxylgruppe darf demnach als Substituent für den Wasserstoff *a* angesehen werden, während die Hydroxylgruppe in jeder von den drei verschiedenen Säuren ein anderes Wasserstoffatom — *b*, *c* oder *d* — ersetzt haben muss. Aus diesen drei Oxybenzoësäuren aber kann andererseits leicht durch Abspaltung von Kohlensäure Phenol $C_6H_5(OH)$ erzeugt werden, und man erhält durch diese Reaction also Hydroxylderivate des Benzols, welche die OH-Gruppe an Stelle der Wasserstoffatome *b*, *c* und *d* enthalten. Da sich nun die Präparate in allen drei Fällen als identisch mit dem gewöhnlichen Phenol erweisen, so ergiebt sich die Folgerung als nothwendig, dass die vier Wasserstoffatome *a*, *b*, *c* und *d* gleichwerthig sind.

Sodann lässt sich der Beweis erbringen, dass:

2. zu einem Wasserstoffatom *a* des Benzolkerns zwei Paare von je zwei symmetrisch gestellten anderen Wasserstoffatomen existiren.

Die Existenz eines solchen Wasserstoffatompaares kann nach Hübner u. Petermann aus dem Umstand abgeleitet werden, dass die durch Bromiren von Benzoësäure erhältliche Metabrombenzoësäure $C_6H_4(CO_2H)(Br)$ beim Nitriren zwei isomere Nitrobrombenzoësäuren $C_6H_3(CO_2H)(Br)(NO_2)$ entstehen lässt, deren jede bei der Reduction die gleiche Amidobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(H)$ liefert. Denn nehmen wir die Carboxylgruppe als Substituent für das Wasserstoffatom *a*, das Bromatom für *c* an, so müssen wegen der Verschiedenheit der beiden Nitrobrombenzoësäuren $C_6H_3(CO_2H)(Br)(NO_2)$ die Nitrogruppen in jeder Säure ein anderes Wasserstoffatom — z. B. *b* und *f* — vertreten. Nun gehen diese beiden isomeren Säuren bei der Reduction in eine und dieselbe (Ortho-)Amidobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(H)(NH_2)$ über; in dieser Amidobenzoësäure muss in einem Fall demnach die Amidogruppe das Wasserstoffatom *b*, im anderen Falle ein anderes Wasserstoffatom *f* vertreten; aus der Identität der auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren folgt mithin, dass die Wasserstoffatome *b* und *f* durchaus symmetrisch zu dem Wasserstoffatom *a* gestellt sind.

Dass nun ferner noch ein von *b*, *f* und *c* verschiedenes Wasserstoffatom existirt, welches zu *a* die gleiche Stellung wie *c* einnimmt, lässt sich nach Wroblewsky durch folgende Uebergänge zeigen.

Die oben erwähnte Orthoamidobenzoësäure liefert durch Austausch der Amidgruppe gegen Brom die Orthobrombenzoësäure, welche von der Metabrombenzoësäure, deren Carboxylgruppe oben in *a*, deren Bromatom in *c* befindlich angenommen wurde, verschieden ist. Daraus folgt zunächst, dass die Wasserstoffatome *b* und *f* zu *a* anders stehen, als

das Wasserstoffatom *c*. Nun giebt es ein Bromtoluol $C_6H_4(CH_3)Br$, welches bei der Oxydation die Metabrombenzoësäure liefert, dessen Methylgruppe daher in *a*, dessen Bromatom in *c* angenommen werden darf. Dieses Metabromtoluol entsteht einerseits, wenn man Paraacettoluidid $C_6H_4(CH_3)(NH \cdot C_2H_3O)$ bromirt und in dem so entstehenden Bromacettoluidid $C_6H_3(CH_3)(Br)(NH \cdot C_2H_3O)$ die Gruppe $NH(C_2H_3O)$ durch Wasserstoff ersetzt; daher darf man in dem letzterwähnten Bromacettoluidid die Methylgruppe in *a*, das Bromatom in *c* annehmen; die Stellung der $NH \cdot C_2H_3O$-Gruppe ist für unseren Zweck unwesentlich, sie mag in *d* angenommen werden:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} a & b & c & d & e & f \\ CH_3 & H & Br & NH(C_2H_3O) & H & H \end{matrix} \right\}.$$

Wenn man nun in dieses Bromacettoluidid eine Nitrogruppe einführt:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} a & b & c & d & e & f \\ CH_3 & H & Br & NH(C_2H_3O) & NO_2 & H \end{matrix} \right\},$$

die Gruppe $NH(C_2H_3O)$ durch Wasserstoff ersetzt, die Nitrogruppe zur Amidgruppe reducirt und darauf auch das Bromatom durch Wasserstoff substituirt, so gelangt man zu einem Toluidin:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} a & b & c & d & e & f \\ CH_3 & H & H & H & NH_2 & H \end{matrix} \right\},$$

und dieses Toluidin liefert, nachdem man seine Amidgruppe gegen Brom ausgetauscht hat, wieder Metabromtoluol; es ist also die Verbindung:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} a & b & c & d & e & f \\ CH_3 & H & H & H & Br & H \end{matrix} \right\}$$

identisch mit:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} a & b & c & d & e & f \\ CH_3 & H & Br & H & H & H \end{matrix} \right\}.$$

Aus diesen Uebergängen ist ersichtlich, dass wir die in das Bromacettoluidid eintretende Nitrogruppe nicht an die Stelle *b* oder *f* setzen durften; es hätte dann das schliesslich resultirende Bromtoluol die Stellung $a:b$ oder $a:f$ erhalten, was wegen seines Uebergangs in Metabrombenzoësäure durch Oxydation nicht möglich ist.

Es ist somit nachgewiesen, dass unter den Disubstitutionsprodukten des Benzols:

$$ab = af$$
$$ac = ae$$

ist; es bleibt nur noch die Combination:

$$a\,d$$

übrig. D. h.: es können sich von dem Benzol nicht mehr als drei Disubstitutionsprodukte ableiten. Der Erfahrungssatz, dass sich zahlreiche

Disubstitutionsprodukte in drei isomeren Formen, aber keines in mehr Formen darstellen lässt, hat damit eine durchaus sichere Basis erhalten.

Aus dem eben geführten Nachweis, dass zu dem Wasserstoffatom *a* zwei Paare von je zwei Wasserstoffatomen symmetrisch gestellt sind, und dem vorher erbrachten Beweis, dass die Wasserstoffatome *b*, *c* und *d*, welche in den drei isomeren Oxybenzoësäuren durch Hydroxyl vertreten sind, unter einander und mit *a* gleichwerthig sind, folgt nun weiter

3. die Gleichwerthigkeit aller sechs Benzolwasserstoffatome.

Denn unter jenen drei Wasserstoffatomen *b*, *c* und *d* kann kein gegen *a* symmetrisches Atompaar vorkommen, da sonst die drei Oxybenzoësäuren nicht verschieden von einander sein könnten. Demnach müssen die übrig bleibenden Wasserstoffatome *e* und *f* gegen *a* ebenso gestellt sein, wie zwei von den Wasserstoffatomen *b*, *c* und *d*. Die Oxybenzoësäuren:

$$C_6H_4\overset{a}{(CO_2H)}\overset{e}{(OH)} \quad \text{und} \quad C_6H_4\overset{a}{(CO_2H)}\overset{f}{(OH)}$$

müssen also identisch sein mit zwei der bekannten Oxybenzoësäuren, und somit müssen auch die bei der Kohlensäureabspaltung aus ihnen entstehenden Phenole:

$$C_6H_5\overset{e}{(OH)} \quad \text{und} \quad C_6H_5\overset{f}{(OH)}$$

mit dem gewöhnlichen Phenol identisch sein. Dadurch ist nachgewiesen, dass ein und dieselbe Verbindung entsteht, welches von den sechs Wasserstoffatomen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* des Benzolkerns auch durch Hydroxyl substituirt werden möge.

Die Ortsbestimmung bei den Substitutionsprodukten des Benzols[1].

Da sämmtliche Wasserstoffatome des Benzolkerns als gleichwerthig erkannt sind, so fällt für Monosubstitutionsprodukte die Frage nach dem Platze des eingetretenen Substituenten fort.

Dagegen ist die Frage nach der gegenseitigen Substituentenstellung in den Disubstitutionsprodukten von allergrösster Bedeutung für die Bearbeitung der Benzolderivate. Nachdem sie während des ersten Jahrzehnts nach Aufstellung der Kekulé'schen Formel Gegenstand zahlreicher Discussionen, welche zum Theil zu einander widersprechenden Ergebnissen führten, gewesen war, kann sie seit Mitte der siebziger Jahre als in exacter Weise gelöst gelten. In erster Linie haben dazu neben Untersuchungen von Griess, Ladenburg, V. Meyer, Petersen, Salkowsky, Wurster, die Arbeiten Körner's (1875) beigetragen.

[1] Ausführlichere Darstellung, sowie Literaturangaben vgl. in Ladenburg's Theorie d. aromat. Verbindungen. S. 28 ff. (Braunschweig 1876) und in der S. 46 citirten Bearbeitung R. Meyer's (S. 38 ff.).

Dass die Disubstitutionsprodukte des Benzols in drei Modificationen existiren, die man als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen unterscheidet, ist schon mehrfach erwähnt; ebenso ist schon gezeigt worden, wie die Existenz dieser drei Reihen sich aus den einzelnen Benzolformeln erklärt (S. 51 ff.). Es handelt sich nun um die Aufgabe, den Substituenten in den einzelnen Disubstitutionsprodukten ihre Plätze anzuweisen. Wir wollen uns dabei zunächst lediglich der Kekulé'schen Formel bedienen, die für diesen Zweck gewöhnlich zu dem Schema:

1
6 2
5 3
4

vereinfacht wird. Man nennt die Stellung 1.2 die Orthostellung, 1.3 die Metastellung und 1.4 die Parastellung; es leuchtet ein, dass

$$1.2 = 1.6$$
$$1.3 = 1.5$$

ist, dass dagegen die Stellung des Wasserstoffatoms 4 zum Wasserstoffatom 1 „vereinzelt" ist, sich nicht wiederholt. Daraus ergiebt sich schon, dass den S. 66—67 bei dem Nachweis der Existenz symmetrisch gestellter Wasserstoffatompaare benutzten Verbindungen: Anthranilsäure, Metabrombenzoësäure, Metabromtoluol die Stellung 1.4 nicht zukommen kann.

Eine exacte Grundlage für die Ortsbestimmung hat Körner den Beziehungen entnommen, welche zwischen Diderivaten und Triderivaten bestehen.

Man denke sich die Diderivate $C_6H_4X_2$ in Triderivate $C_6H_3X_2Y$, wo Y gleich X oder verschieden von X sein kann, übergehen oder aus denselben entstehen. Es leuchtet dann ein, dass dem Orthoderivat (1.2) zwei Triderivate entstprechen:

X, X ——→ X, X, Y oder X, X, Y,

dem Metaderivat (1.3) dagegen drei:

X, X ——→ X, Y, X oder X, X, Y oder X, Y, X,

dem Paraderivat (1.4) endlich nur eines:

X X
Y
X X

Nun hat KÖRNER gezeigt, dass das flüssige, bei 220° siedende Dibrombenzol drei Nitrodibrombenzolen und drei Tribrombenzolen entspricht; dieses Dibrombenzol muss demnach die Metaverbindung sein. Ein damit isomeres Dibrombenzol (Schmelzpunkt: —1°, Siedepunkt: 224°) giebt zwei Nitroderivate und zwei Tribrombenzole, ist somit die Orthoverbindung. Das dritte, bei gewöhnlicher Temperatur feste Dibrombenzol muss sonach die Paraverbindung sein und entspricht thatsächlich nur einem Nitroderivat und einem Tribrombenzol.

In analoger Weise ermittelte GRIESS fast gleichzeitig mit KÖRNER die Constitution der drei isomeren Diamidobenzole oder Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ aus ihren Beziehungen zu den sechs isomeren Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$. Es entsteht durch Kohlensäureabspaltung:

das bei 62° schmelzende Phenylendiamin aus drei Diamidobenzoësäuren,
" " 102° " " " zwei "
" " 140° " " " einer Diamidobenzoësäure.

Demnach liegt in der bei 62° schmelzenden Substanz die Metaverbindung vor, die bei 102° schmelzende ist Ortho-, die bei 140° schmelzende ist Para-Phenylendiamin.

Auf derselben Grundlage konnte später von NÖLTING[1] ein Beweis für die Stellung der drei isomeren Dimethylbenzole [Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$] erbracht werden, da sich von einem Xylol drei isomere Nitroxylole, von einem zweiten zwei und vom dritten ein Nitroxylol ableiten. Da diese Xylole leicht zu den entsprechenden Dicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ (Phtalsäuren) oxydirt werden können, so ist hiermit auch die Constitution der drei isomeren Phtalsäuren sicher gestellt.

Unter den übrigen Constitutionsbeweisen für einzelne Substitutionsprodukte sei hier noch LADENBURG's Nachweis dafür mitgetheilt, dass in dem Mesitylen, einem Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$, die drei nicht substituirten Wasserstoffatome — sie mögen mit *a*, *b* und *c* bezeichnet werden — vollkommen gleichwerthig sind, dass demnach dem Mesitylen nur die symmetrische Formel:

CH_3
H H
CH_3 CH_3
H

[1] Ber. 18, 2687 (1885).

zukommen kann. In dem durch Nitrirung entstehenden Dinitromesitylen mögen die beiden Nitrogruppen in *a* und *b* angenommen werden. Reducirt man eine derselben zur Amidgruppe — es sei die in *b* stehende Nitrogruppe —

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NO_2)} \overset{b}{(NH_2)} \overset{c}{(H)}$$

und acetylirt die Amidgruppe dieses Nitromesidins, so lässt sich noch eine weitere Nitrogruppe durch Nitrirung einführen. Wenn man nun in dem so entstandenen Dinitroacetmesidin:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NO_2)} \overset{b}{(NH \cdot C_2H_3O)} \overset{c}{(NO_2)},$$

die Gruppe $—NH \cdot C_2H_3O$ durch H ersetzt, so gelangt man zu einem Dinitromesitylen:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NO_2)} \overset{b}{(H)} \overset{c}{(NO_2)},$$

das sich als identisch mit dem Ausgangsprodukt:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NO_2)} \overset{b}{(NO_2)} \overset{c}{(H)}$$

erweist; dadurch ist die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome *b* und *c* erwiesen. Wenn man ferner in dem oben erwähnten Nitromesidin:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NO_2)} \overset{b}{(NH_2)} \overset{c}{(H)}$$

die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt, darauf die Nitrogruppe zur Amidgruppe reducirt, letztere acetylirt und in das so entstandene Acetmesidin:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{NH(C_2H_3O)} \overset{b}{(H)} \overset{c}{(H)}$$

eine Nitrogruppe einführt, so muss dieselbe entweder das Wasserstoffatom *b* oder *c* vertreten:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{NH(C_2H_3O)} \overset{b}{(NO_2)} \overset{c}{(H)} \quad \text{oder} \quad C_6(CH_3)_3 \overset{a}{NH(C_2H_3O)} \overset{b}{(H)} \overset{c}{(NO_2)};$$

diese beiden Formeln aber sind wegen der schon bewiesenen Gleichwerthigkeit von *b* und *c* identisch. Spaltet man nun aus dem derart dargestellten Nitroacetmesidin die Acetylgruppe ab, so erhält man das Nitromesidin:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NH_2)} \overset{b}{(NO_2)} \overset{c}{(H)},$$

welches sich als identisch erweist mit dem als Ausgangspunkt benutzten Nitromesidin:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{(NO_2)} \overset{b}{(NH_2)} \overset{c}{(H)};$$

daraus ergiebt sich, dass auch das Wasserstoffatom *a* mit *b* und *c* gleichwerthig ist.

Nachdem nunmehr für die drei isomeren Dibrombenzole, für die drei Diamidobenzole, die drei Dimethylbenzole und die drei Dicarbonsäuren die Stellung der Substituenten festgestellt ist, reducirt sich das Problem der Constitutionsbestimmung für ein beliebiges anderes Diderivat auf die Aufgabe, es durch möglichst glatt verlaufende Reactionen mit einem Diderivat bekannter Constitution zu verknüpfen. Wenn beispielsweise die Constitution eines Bromnitrobenzols $C_6H_4Br(NO_2)$ zu ermitteln ist, so wird man dasselbe durch Reduction in Bromanilin $C_6H_4Br(NH_2)$ ver-

wandeln, in letzterer Verbindung die Amidgruppe durch Brom ersetzen und das nun entstandene Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$ mit dem Ortho-, Meta- oder Paradibrombenzol identificiren. Für Triderivate wird man in den meisten Fällen durch Untersuchung ihrer Beziehungen zu Diderivaten die Substituentenstellung ermitteln können; wenn z. B. ein Chlornitroanilin $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$ einerseits durch Nitrirung von Metachloranilin entsteht, andererseits nach Ersatz der Amidgruppe durch Wasserstoff Parachlornitrobenzol liefert, so muss ihm offenbar die Formel:

Cl
NH₂
NO₂

zukommen.

Bei derartigen Schlüssen macht man die Voraussetzung, dass während der benutzten Reactionen keine Umlagerungen eintreten, dass die von der Reaction nicht betroffenen Substituenten an ihrem Platz verharren, und dass beim Austausch eines Substituenten gegen einen anderen letzterer an die Stelle des ersteren tritt. Man muss daher Reactionen wählen, welche möglichst glatt verlaufen und nicht gar zu hohe Temperaturen erfordern. Gewisse Reactionen haben sich im Laufe der Zeit als unbenutzbar für Constitutionsbestimmungen erwiesen, so namentlich der Ersatz von Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen in der Kalischmelze (S. 133—134); durch die früher vielfach erfolgte Benutzung dieser Reaction zur Entscheidung von Stellungsfragen sind schwere Irrthümer begangen worden, welche in das Gebiet der Benzolderivate für einige Zeit Verwirrung brachten. Dagegen haben sich die Diazoreactionen, welche für die Synthese aromatischer Substitutionsprodukte überhaupt von der allergrössten Bedeutung sind, auch für die Constitutionsbestimmungen höchst nützlich erwiesen; durch diese Reactionen (vgl. Kap. 20) wird man in den Stand gesetzt, die Amidgruppe — daher mittelbar auch die Nitrogruppe — gegen Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Cyan (also auch Carboxyl) etc. bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 100° auszutauschen, und Umlagerungen sind bei solchen Reactionen niemals beobachtet.

Bei der Entwickelung der „Grundlagen der Ortsbestimmung“ wurde oben das einfache Sechseckschema:

1
6 2
5 3
4

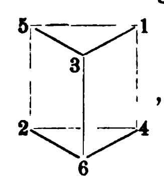
benutzt. Es leuchtet aber sofort ein, dass das gewonnene Resultat

direct auf die KEKULÉ'sche Formel, die CLAUS'sche Formel und die centrische Formel übertragen werden darf:

```
        1                 1                  1
       CH                CH                 CH
  6 CH    CH 2      6 CH    CH 2       6 CH    CH 2
                                                       ;
  5 CH    CH 3      5 CH    CH 3       5 CH    CH 3
       CH                CH                 CH
        4                 4                  4
```

denn in allen diesen Formeln haben die Ziffern die gleiche Bedeutung; das 1.2-Derivat entspricht zwei Triderivaten und gehört also zur Orthoreihe, das 1.3-Derivat gehört zur Metareihe, da es drei Triderivate liefern kann, das 1.4-Derivat entspricht nur einem Triderivat und gehört demnach der Parareihe an.

Dagegen erfordert die Frage, wie die isomeren Diderivate bei Annahme der Prismenformel zu formuliren sind, eingehendere Ueberlegung. Man erkennt, dass man die Ziffern in folgender Weise vertheilen muss:

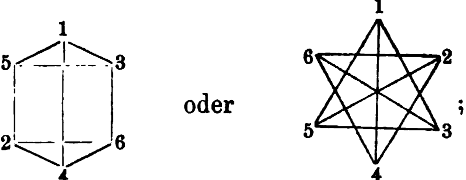


wenn sie die gleiche Bedeutung wie in den obigen Formeln behalten sollen. Denn offenbar stehen diejenigen Kohlenstoffatome zu einander in der Parastellung — der „vereinzelten" Stellung —, welche an den Enden einer in obiger Figur aufrecht stehenden Prismenkante sich befinden. Kohlenstoffatome, welche die Enden einer in obiger Figur wagrecht stehenden Kante besetzen, — z. B. 1 und 3 — haben die Metastellung zu einander inne; denn unter den vier Combinationen von je drei Kohlenstoffatomen, welche die Stellung 1.3 enthalten, — 1.3.5, 1.3.2, 1.3.6 und 1.3.4 — sind nur die beiden letztgenannten identisch; d. h. ein Diderivat 1.3 entspricht drei verschiedenen Triderivaten. Endlich stehen Kohlenstoffatome, welche sich in den gegenüberliegenden Ecken einer der vier rechteckigen Seitenflächen befinden, — z. B. 1 und 2 — in der Orthostellung zu einander; denn unter den vier Combinationen 1.2.3, 1.2.4, 1.2.5 und 1.2.6 ist offenbar 1.2.3 = 1.2.6 und 1.2.4 = 1.2.5; es können also nur zwei Triderivate aus dem Diderivat 1.2 entstehen.

Man sieht demnach, dass die LADENBURG'sche Formel zu einer wesentlich anderen Auffassung der drei Stellungen führt, wie die übrigen Formeln. Nach der KEKULÉ'schen Formel, der Diagonalformel und der centrischen Formel sind z. B. Orthokohlenstoffatome direct mit einander verbunden, nach der LADENBURG'schen Formel stehen Orthokohlenstoffatome nicht in directer Bindung. Auf diese Unterschiede wird später noch ausführlicher zurückzukommen sein, wenn die Thatsachen, welche

die LADENBURG'sche Formel ausschliessen (vgl. S. 55—56), näher besprochen werden; mit Rücksicht auf das Verständniss dieser später zu behandelnden Verhältnisse mussten die Stellungsbeziehungen der Prismenformel hier eingehender dargelegt werden, wenn auch diese Formel selbst heute als endgültig widerlegt betrachtet werden darf.

Will man bei jenen Symbolen der LADENBURG'schen Auffassung, nach welchen die Kohlenstoffatome in den Ecken eines regulären Sechsecks geschrieben werden (vgl. S. 50), die Kohlenstoffatome derart bezeichnen, dass 1.2 die Orthostellung, 1.3 die Metastellung, 1.4 die Parastellung bedeutet, so muss man in folgender Weise numeriren:



tzteren Schreibweise erhalten also die Ecken die gleichen Ziffern, wie in hnlichen Sechseckschema.

omenclatur der Substitutionsprodukte des Benzols.

die isomeren Disubstitutionsprodukte des Benzols als Meta- und Paraderivate unterschieden werden, ist schon erwähnt; man benutzt für diese Bezeichnungen die Aben: **o-**, **m-**, **p-**. Beispiele:

Br, Br — hrombenzol
OH, NO_2 — m-Nitrophenol
CO_2H, NH_2 — p-Amidobenzoësäure.

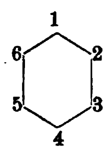
Triderivate — sie können bei Gleichheit aller Substituenten i Gleichheit zweier Substituenten in 6, bei Ungleichheit aller tuenten in 10 isomeren Formen auftreten — hat man die

1. X X X   2. X X X   3. X X X

er zu unterscheiden. Man bezeichnet häufig die Stellung benachbart" (vicinal, abgekürzt „v"), Nr. 2 als „asym" (abgekürzt „a"), Nr. 3 als „symmetrisch" (abgekürzt „s").
n Beschlüssen des Genfer Nomenclatur-Congresses[1] (vgl. 1) sind die Stellungen der substituirenden Gruppen, wie

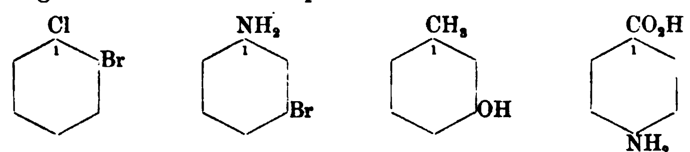
h TIEMANN, Ber. **26**, 1623 (1893).

dies auch früher schon vielfach geschehen ist, durch Ziffern anzugeben, wobei man das gewöhnliche Sechseckschema:



zu Grunde legt. Bezüglich des Anfangspunktes der Numerirung bei Polysubstitutionsprodukten, sowie bezüglich der Reihenfolge, in welcher die einzelnen Substituenten ausgesprochen werden sollen, sind die folgenden Regeln aufgestellt:

1. Man ertheilt den Index 1 derjenigen substituirenden Gruppe, in welcher das direct an den Kern gebundene Atom das niedri... Atomgewicht besitzt. Beispiele:



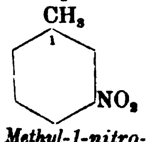
2. Nachdem der Anfangspunkt der Numerirung festgesetzt ist, ... man die einzelnen Substituenten in einer Reihenfolge an, w... durch das Anwachsen der Atomgewichte ihrer direct mit ... Benzolkern verbundenen Elemente bestimmt wird. Wen... mehreren Seitengruppen dasselbe Element direct mit dem B... kern verbunden ist, so richtet sich der Anfang der Nume... bezw. die Reihenfolge in der Aufführung der substituir... Gruppen nach der steigenden Summe der Atomgewicht... übrigen Elemente, welche in den betreffenden Seitengruppe... vorfinden.

Man hat hiernach für die häufiger vorkommenden Substituente... folgende Reihenfolge:

CH_3 · C_2H_5 · $CH_2(OH)$ · CO_2H · NH_2 · NO_2 · OH · O·CH_3 · O·C_2H... SO_3H · Cl · Br · J.

3. Wenn zwei oder mehrere gleich zusammengesetzte Grupp... Benzolkern haften und zufolge den aufgestellten Regeln ei... selben mit 1 zu bezeichnen ist, so hat die Numerirung ... zu geschehen, dass die anderen gleichartigen Gruppen m... kleine Indices erhalten.


Beispiele:



Methyl-1-nitro-3-benzen

NH_2 — 1 — O·CH_3 — OH

Amino-1-oxy-5-methoxy-2-benzen

CH... — 1 — CO_2H

Methyl-1-carb... chlor-2-ben...

CH_3 / CH_3 / OH

Dimethyl-1.2-oxy-4-benzen

CH_3 / OH / CH_3 / CH_3

Trimethyl-1.3.5-oxy-2-benzen

CH_3 / NO_2 / $O \cdot C_2H_5$ / $CH_2(OH)$ / OH

Methyl-1-methylol-3-nitro-6-oxy-4-äthoxy-2-benzen

In diesen Beispielen ist für den Stammkohlenwasserstoff C_6H_6 der in Deutschland bisher allein übliche Name „Benzol“ nicht beibehalten worden, sondern durch den Namen „*Benzen*“ ersetzt; vgl. hierüber S. 101. Es ist ferner entsprechend den Beschlüssen des Genfer Congresses die Gruppe NH_2 nicht wie bisher als „Amido-“, sondern als „*Amino*-“Gruppe bezeichnet.

In den folgenden Kapiteln dieses Lehrbuchs sollen die nach diesen Principien gebildeten Namen — soweit möglich — neben den bisher üblichen Namen in *Cursivschrift* mitgetheilt werden.

Um für die Verbindungen Namen zu bilden, welche mehrere Benzolkerne durch Mittelgruppen vereinigt enthalten, wendet man für das einwerthige Radical C_6H_5—, welches aus einem Benzolmolecül durch Fortnahme eines Wasserstoffatoms entsteht, seit längerer Zeit schon die auch vom Genfer Congress beibehaltene Bezeichnung „Phenyl“ an. Allgemein bezeichnet man die einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoffreste nach einem Vorschlag von BAMBERGER[1] als „Alphyl-Radicale“. Um die Stellung in mehrkernigen Verbindungen bezeichnen zu können, versieht man die Indices des einen Benzolkerns mit Accenten, z. B.:

Diphenylamin: (5, 6, 4, 1, 3, 2)—NH—(2′, 3′, 1′, 4′, 6′, 5′).

Die zweiwerthigen Radicale $C_6H_4<$ nennt man „Phenylen“; so erklären sich Namen, wie:

NH_2 / NH_2 — Orthophenylendiamin

NH_2 / NH_2 — Metaphenylendiamin

NH_2 / NH_2 — Paraphenylendiamin.

Regelmässigkeiten, welche für den Eintritt der Substituenten und ihre wechselseitige Wirkung bestehen.

Wenn in ein Substitutionsprodukt des Benzols weitere Substituenten eingeführt werden, so wird der von dem neuen Substituens aufgesuchte Ort durch die Natur der schon vorhandenen Substituenten bestimmt. Für den einfachsten Fall — die Bildung eines Diderivats aus einem Monoderivat — haben sich gewisse Regelmässigkeiten herausgestellt.

[1] Privatmittheilung.

Entweder der neu eintretende Substituent besetzt gleichzeitig die Ortho- und Parastellung, während die Metastellung frei bleibt. So entstehen beim Nitriren von Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ neben einander die Ortho- und Paranitroderivate, dagegen keine Spur des Metaderivats; ebenso bilden sich beim Bromiren und Sulfuriren von Phenol, beim Nitriren von Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$, beim Bromiren und Nitriren von Brombenzol, beim Nitriren von Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ etc. etc. Ortho- und Paraderivate neben einander, während Metaverbindungen nicht — oder nur in verschwindender Menge — entstehen.

Oder der neu eintretende Substituent besetzt der Hauptreaction nach die Metastellung, lässt dagegen die Ortho- und Parastellung frei. So bilden sich beim Nitriren von Nitrobenzol, Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ und Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ grosse Mengen der Metaverbindung, dagegen nur sehr kleine Mengen Ortho- oder Paraverbindung; Nitrobenzol liefert beim Chloriren m-Chlornitrobenzol; beim Sulfuriren von Benzolsulfosäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$ oder Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ entstehen Metabenzoldisulfosäure $C_6H_4(SO_3H)_2$ bezw. Metasulfobenzoësäure $C_6H_4(CO_2H)(SO_3H)$ als Hauptprodukte etc. etc.

Man erkennt an dieser sehr allgemeinen Erscheinung[1] bereits, dass einerseits zwischen Ortho- und Parastellung eine gewisse Verwandtschaft besteht, während andererseits die Metastellung sich zu ihnen gewissermassen gegensätzlich verhält. Der gleiche Schluss drängt sich nun auch auf, wenn man das Verhalten der Diderivate in gewissen Punkten betrachtet.

Es zeigt sich z. B., dass das im Benzolkern befindliche Bromatom „beweglich" wird, wenn entweder die Ortho- oder die Parastellung durch die Nitrogruppe besetzt ist; so werden das Ortho- und das Parabromnitrobenzol $C_6H_4Br(NO_2)$ durch Ammoniak in die entsprechenden Nitroaniline $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$ verwandelt, während Metabromnitrobenzol ebenso wie Brombenzol selbst mit Ammoniak nicht reagirt. In analoger Weise unterscheiden sich Ortho- und Paranitroanisol $C_6H_4(O \cdot CH_3)(NO_2)$, welche von Ammoniak in Nitroaniline übergeführt werden, vom Metanitroanisol und dem Anisol $C_6H_5(O \cdot CH_3)$ selbst, da letztere Verbindungen sich dieser Umwandlung nicht fähig erweisen. Ortho- und Paranitroanilin $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$ liefern beim Kochen mit Alkalien die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(OH)(NO_2)$, Metanitroanilin und Anilin selbst bleiben beim Kochen mit Alkalien unverändert. Ortho- und Para-Nitroacetanilid $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)$ lösen sich leicht in wässerigem Alkali, Metanitroacetanilid löst sich ebenso wie Acetanilid nicht darin auf.

Man ersieht aus diesen Beispielen[2], deren Zahl leicht erheblich vermehrt werden könnte, dass ein Substituent des Benzolkerns in seinem

---

[1] Vgl. auch Armstrong, Journ. Soc. **51**, 258, 583 (1887). — Morley, ebenda, 579. — Crum Brown u. Gibson, Journ. Soc. **61**, 367 (1892).

[2] Vgl. auch Lellmann, Ber. **17**, 2719 (1884).

Verhalten wesentlich verändert werden kann, wenn gewisse andere Substituenten zu ihm in der Ortho- oder Parastellung sich befinden, dass aber dieser modificirende Einfluss von den gleichen Substituenten nicht ausgeübt wird, wenn sie von der Metastellung aus wirken.

Diese auffallende Erscheinung steht wohl sicherlich im Zusammenhang mit der Constitution des Benzolkerns; man wäre daher berechtigt, den an eine wahrscheinliche Benzolformel zu stellenden Anforderungen (S. 47—48) diejenige noch hinzuzufügen, dass sie für diese allgemeine Erscheinung einen Grund erkennen lässt[1]. Es sei darauf hingewiesen, dass sich bei dem SACHSE'schen Benzolmodelle (vgl. S. 63—64) die Affinitätspunkte, welche die Substituenten 1, 3 und 5 tragen, in einer Ebene befinden, die Affinitätspunkte 2, 4 und 6 dagegen in einer anderen, zur ersten parallelen Ebene. Ein Metadiderivat enthält demnach die beiden Substituenten in einer und derselben Hauptebene, Ortho- und Paraderivate dagegen enthalten sie auf die beiden Hauptebenen vertheilt.

Eine gleichzeitige Substitution mehrerer Benzolwasserstoffatome durch **ein** mehrwerthiges Atom ist bisher niemals beobachtet. Verbindungen, wie $C_6H_4{=}O$, $C_6H_4{=}S$, $C_6H_4{:}NH$, $C_6H_3{\vdots}N$, $C_6H_4{:}CH_2$, scheinen nicht existenzfähig zu sein. Schon in der ersten Zeit der Entwickelung der Benzolchemie hat KEKULÉ[2] das Auftreten derartig constituirter Verbindungen als „der Theorie nach nicht möglich" bezeichnet; die Erfahrung hat diese kühne Prognose bestätigt.

Dagegen können mehrwerthige Substituenten noch ausserhalb des Benzolkerns mit einander in Verbindung treten, so dass Verbindungen entstehen, welche man sich durch Vertretung zweier Benzolwasserstoffatome durch ein mehrwerthiges Radical zu Stande gekommen denken kann, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}-NH\\-N\end{matrix}\!\!>\!\!N \qquad C_6H_4\begin{matrix}-O\\-N\end{matrix}\!\!>\!\!CH \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CH_2\cdot CH_2\\ |\\-CH_2\cdot CH_2\end{matrix};$$

derartige „Condensationen der Seitenketten" hat man in zahllosen Fällen bei Orthoderivaten beobachtet, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>\!\!O \qquad C_6H_4\begin{matrix}-S\\-N\end{matrix}\!\!>\!\!CH \qquad C_6H_4\begin{matrix}-N{=}CH\\ |\\-N{=}CH\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CH_2\\-CO\end{matrix}\!\!>\!\!CH_2,$$

nur in seltenen Fällen dagegen bei anderer Substituentenstellung, z. B.:

$$\begin{matrix}N{=}{=}N\\ |\qquad |\\ C_6H_4\quad |\\ |\qquad |\\ SO_2-O\end{matrix}$$

[1] Vgl. auch VAUBEL, J. pr. [2] **44**, 141 (1891); **49**, 308 (1894).

[2] Chemie der Benzolderivate Bd. I, S. 5 (Erlangen 1867).

Siebentes Kapitel.

Die genetischen Beziehungen zwischen Benzolderivaten und Verbindungen anderer Klassen.

(Synthetische Bildung von Benzolkörpern aus Fettkörpern. — Bildung von Fettkörpern durch Spaltung des Benzolrings. — Uebergänge von aromatischen zu alicyclischen Abkömmlingen des Sechsrings.)

Als Kekulé seine klassische Schilderung der „aromatischen Substanzen" schuf, konnte er sagen[1]: „Uebergänge aromatischer Substanzen in Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, und umgekehrt Umwandlungen von Fettkörpern in aromatische Substanzen, oder wenigstens Umwandlungen der Art, die durch verhältnissmässig einfache Reactionen hervorgebracht würden, sind bis jetzt, wenigstens mit Sicherheit, nicht bekannt." Seit jener Zeit indess hat die chemische Forschung derartige Uebergänge in erheblicher Zahl und zum Theil von sehr glattem Verlauf kennen gelehrt; die genetischen Beziehungen zwischen Benzolderivaten und aliphatischen Verbindungen sind heute daher keineswegs mehr vereinzelt.

Synthetische Bildung von Benzolkörpern[2] aus Fettkörpern.

Eine ganze Reihe von Reactionen, welche aus der Fettreihe in die Benzolgruppe führen, wurde schon bei der Besprechung einzelner aliphatischer Verbindungen im ersten Bande (vgl. S. 411, 456—457, 474, 486, 517, 557, 653, 851, 860, 950, 958—959, 966) erwähnt. Es genügt daher, hier an einzelne derselben zu erinnern.

Die Polymerisation des Acetylens und seiner Homologen führt zur Bildung von Benzol (Berthelot) bezw. seinen Homologen (vgl. S. 95):

```
   CH                      CH
 //                     /      \
CH      CH           CH          CH
        |||     =      |  \    /  |    ;
CH      CH           CH  /    \   CH
 \\                     \   |   /
   CH                      CH
```

analog entstehen aus den Halogenderivaten des Acetylens durch Polymerisation Halogenderivate des Benzols.

---

[1] Chemie der Benzolderivate Bd. I, S. 1 (Erlangen 1867).

[2] Im Folgenden sind die Bildungsgleichungen der Benzolkörper aus aliphatischen Verbindungen unter Benutzung der centrischen Formel dargestellt; man kann sich indess leicht davon überzeugen, dass für ihre Formulirung ebenso gut auch die sonstigen Benzolformeln anwendbar sind.

Durch Condensation von Aceton unter dem Einfluss von Schwefelsäure (Kane) entsteht das Mesitylen — ein Trimethylbenzol:

```
           CH3                                        CH3
                                                       |
          /CO                                          C
        CH3        CH3                             CH/  |  \CH
                    |           = 3H2O +            |  \ / |     ;
   CH3—CO          CO—CH3                     CH3—C  / \  C—CH3
          \CH3                                       \CH/
```

in analoger Weise condensirt sich der freie Formylessigester von selbst zu Trimesinsäureester (Piutti, vgl. Bd. I, S. 950); eine ähnliche Reaction ist ferner die Bildung von alkylirten Isophtalsäuren durch Condensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure (Finkh, Doebner), z. B.:

```
            C2H5                                          C2H5
             |                                             |
            CHO                                            C
    H·CH2           H2C·H                              HC/  \CH
     |               |            = 3H2O + H2 +         |    |
CO2H—CO             CO—CO2H                     CO2H—C      C—CO2H
            CH3                                          \C/
             |                                            |
            CO·CO2H                                      CO·CO2H

                                                          C2H5
                                                           |
                                                           C
                                                       HC/  \CH
                                  = 2H2O + H2 +         |    |
                                                CO2H—C      C—CO2H
                                                         \C/
                                                          H
                                        + OH·CO·CO2H.
```

Besonders bemerkenswerth ist ein Process, bei welchem der Benzolkern aus sechs, vorher isolirten Kohlenstoffatomen sich zusammenfügt; das sogenannte Kohlenoxydkalium, welches durch Vereinigung von Kohlenoxyd mit Kalium entsteht, ist das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols (Nietzki u. Benckiser):

```
                          OK
                           |
                           C
                   KO—C/  |  \C—OK
 6CO + 6K =            |  \ /  |           .
                   KO—C   / \  C—OK
                         \C/
                          |
                          OK
```

In einigen Reactionen entsteht der Sechskohlenstoffring zunächst in hydrirtem oder partiell hydrirtem Zustand, und aus den primär gebildeten Produkten lassen sich dann durch weitere Reactionen eigentliche Benzolderivate erzeugen. So liefert der durch Condensation des Natriummalonsäureesters entstehende Natriumphloroglucintricarbonsäureester (Bd. I, S. 653) beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin (v. BAEYER):

$$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CNa<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CNa\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \text{ (Ring mit } CO \text{ und } CNa\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5) \longrightarrow C_6H_3(OH)_3$$

(Ring: $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CNa$, CO, $CNa\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$, CO, $CNa(CO\cdot O\cdot C_2H_5)$, CO $\longrightarrow$ Benzolring mit C–OH, H–C, C–H, OH–C, C–OH, C–H.)

— Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureester entsteht der „Succinylobernsteinsäureester" (F. HERRMANN) — ein Cyclohexandiondicarbonsäureester:

$$\begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot CO-CH_2\\ |\\ CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot CO-CH_2\\ |\\ CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

$$= 2C_2H_5\cdot OH + \begin{matrix} & CO & \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO-CH & & CH_2\\ | & & |\\ CH_2 & & CH-CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ & CO & \end{matrix},$$

welcher durch Einwirkung von Brom in Dioxyterephtalsäureester:

$$\begin{matrix} & CO & \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO-CH & & CH_2\\ | & & |\\ CH_2 & & CH-CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ & CO & \end{matrix} -2H = \begin{matrix} & C(OH) & \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO-C & & CH\\ | & & |\\ CH & & C-CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ & C(OH) & \end{matrix}$$

übergeht. — Der durch Condensation von Acetaldehyd mit Acetessigester entstehende Aethylidendiacetessigester:

$$CH_3\cdot CHO + 2CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = H_2O + \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH<\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\ \end{matrix}\\ >CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot CH<\begin{matrix}\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

lässt sich unter geeigneten Bedingungen leicht in ein Dimethyl-cyclohexenon verwandeln:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH\langle{}^{CO_2 \cdot C_2H_5}_{} \\ \rangle CH-CH_3 \\ CH_3-CO-CH\langle{}_{CO_2 \cdot C_2H_5} \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH\langle{}^{CO-CH_2}_{C\;\;-\;\;CH_2} \rangle CH-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH,$$

dessen Dibromadditionsprodukt beim Erwärmen Xylenol liefert (E. KNOEVENAGEL):

$$CHBr\langle{}^{CO-CH_2}_{CBr(CH_3)-CH_2}\rangle CH-CH_3 \; - 2HBr = CH\langle{}^{C(OH)-CH}_{C(CH_3)-CH}\rangle C-CH_3.$$

Es sei ferner auf diejenigen — später bei den mehrkernigen Verbindungen noch näher zu besprechenden — synthetischen Processe hingewiesen, bei denen sich an einen schon vorhandenen Benzolkern ein zweiter anlagert; als Beispiel derartiger Processe sei hier die durch Wasserabspaltung erfolgende, sehr glatte Bildung von α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure (FITTIG u. ERDMANN) erwähnt:

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO-OH \; - H_2O = C_{10}H_7 \cdot OH \; (\alpha\text{-Naphtol}).$$

Bildung von Fettkörpern durch Spaltung des Benzolkerns.

Bei energischer Oxydation von Benzolderivaten tritt zuweilen eine völlige oder nahezu vollständige Zertrümmerung des Benzolkerns ein: man erhält daher die einzelnen Kohlenstoffatome desselben isolirt in Gestalt von Kohlensäure- oder Ameisensäuremolecülen (bei Anwendung von Salpetersäure auch wohl in Form von Halogennitroderivaten des Methans, vgl. Bd. I, S. 624) oder noch paarweise in Form des Oxalsäuremolecüls.

Verhältnissmässig selten sind solche Processe, welche in einigermassen glattem Verlauf Molecüle von grösserer Kohlenstoffzahl als Spaltungsstücke des Benzolkerns ergeben. Es sei daran erinnert, dass Antiweinsäure durch Oxydation von Phenol (DOEBNER, vgl. Bd. I, S. 814), Dioxyweinsäure (Bd. I, S. 986) aus Brenzkatechin:

(Benzolring mit den Substituenten: OH; OH; H; H; H; H)

und ähnlichen Benzolderivaten durch Einwirkung von salpetriger Säure (GRUBER, BARTH, KEKULÉ) entsteht. Wenn wir in diesen Reactionen eine offene Kette von vier Kohlenstoffatomen als Ueberbleibsel des Benzolkerns beobachten, so giebt uns die Bildung der Trichlorphenomalsäure (Bd. I, S. 980) aus Benzol bezw. Benzochinon (CARIUS, KEKULÉ u. STRECKER) ein Beispiel für die Bildung einer fünfgliedrigen offenen Kette durch Abspaltung nur eines Ringglieds. Endlich zeigt die Bildung von Chlorderivaten der γ-Acetobuttersäure und Acetylcrotonsäure (Bd. I, S. 976, 980—981) aus Resorcin (ZINCKE), dass auch ohne Abspaltung eines Ringkohlenstoffs[1] eine Oeffnung des Benzolkerns und demnach die Bildung einer offenen Kette, welche noch alle sechs Glieder des cyclischen Kerns enthält, unter der Einwirkung chlorirender bezw. oxydirender Agentien erfolgen kann. Bei diesen und ähnlichen Uebergängen aus der Benzolgruppe in die Fettreihe, wie sie durch die S. 32 ff. besprochenen Untersuchungen von HANTZSCH und von ZINCKE in grösserer Zahl bekannt geworden sind, liess sich in vielen Fällen die Entstehung eines Benzoladditionsprodukts (Hexamethylenderivats) vor der Sprengung des Rings nachweisen. Man wird kaum fehl gehen, wenn man bei allen Processen, die eine Aufspaltung des aromatischen Benzolkerns herbeiführen, zunächst eine Lockerung seines Gefüges durch Addition — d. h. die Bildung eines alicyclischen Sechsringabkömmlings — annimmt. Ein besonders durchsichtiges Beispiel für den stufenweisen Abbau des Benzolkerns bieten die Reactionen, welche vom Resorcin zur Dichlormaleïnsäure führen (vgl. Bd. I, S. 976 u. 980) und hier nochmals zusammengestellt werden mögen:

$$\begin{array}{ccc} & C(OH) & \\ CH & & CH \\ CH & & C(OH) \\ & CH & \end{array} + 12\,Cl = \begin{array}{l} CCl_2—CO—CCl_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CHCl—CCl_2—CO \end{array} + 5\,HCl,$$

$$\begin{array}{l} CCl_2—CO—CCl_2 \\ CHCl—CCl_2—CO \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CCl_2—CO—CCl_3 \\ | \\ CHCl—CCl_2—CO\cdot OH \end{array},$$

$$\begin{array}{l} CCl_2—CO—CCl_3 \\ | \\ CHCl—CCl_2—CO_2H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad \rangle CCl_2 \\ CCl—CO \end{array} + CO_2 + 4\,HCl,$$

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad \rangle CCl_2 \\ CCl—CO \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} CCl—CO—CCl_3 \\ \| \\ CCl—CO\cdot Cl \end{array},$$

$$\begin{array}{l} CCl—CO—CCl_3 \\ \| \\ CCl—CO\cdot OH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CCl—CO\cdot OH \\ \| \\ CCl—CO\cdot OH \end{array} + CHCl_3.$$

[1] Das erste und sehr bemerkenswerthe Beispiel für die ohne Kohlenstoffentziehung erfolgende Aufspaltung eines Benzolrings zur offenen Kette bietet die Bildung von Adipinsäure durch Oxydation von α-Tetrahydronaphtylamin (BAMBERGER u. ALTHAUSSE) — ein Process, welcher indess erst bei den mehrkernigen Verbindungen verständlich dargelegt werden kann; Näheres vgl. daher bei der Naphtalingruppe.

Auch unter der Einwirkung reducirender Agentien ist eine Aufspaltung des Benzolkerns (vgl. auch S. 108) möglich, wie die Bildung von Pimelinsäure aus Salicylsäure durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung (EINHORN u. WILLSTÄTTER) zeigt:

```
      CH                          CH₂
  CH  |   C—CO·OH           CH₂        C—CO·OH
  |         |     + 4H + H₂O =  |          ||        + H₂O
  CH  |   C—OH              CH₂        C—OH
      CH                          CH₂

                               CH₂—CH₂—CH₂—CO·OH
                           =   |
                               CH₂—CH₂—CO·OH      .
```

Die Beziehungen zwischen aromatischen und alicyclischen Abkömmlingen des Sechskohlenstoffrings

werden ausführlicher erst in Gruppe C des zweiten Buchs zu erörtern sein. Doch möge hier schon darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Vorgänge, welche den Benzolkern in einen alicyclischen Sechsring verwandeln, von zweierlei Art sein können.

Der Uebergang kann einerseits durch Addition erfolgen; ein Beispiel hierfür wurde schon S. 56 in der durch Wasserstoffzufuhr erfolgenden Reduction von Terephtalsäure zu Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydroterephtalsäuren gegeben.

Bei solchen Substitutionsprodukten des Benzols aber, welche mehrwerthige Elemente an Kohlenstoffatome des Kerns gekettet enthalten, erscheint der Uebergang auch durch intramoleculare Umlagerung denkbar, wie dies für den einfachsten Fall durch die Formeln:

```
          H                              H
          C                              C
   H—C    |    C—OH               H—C  //   CO
     |         |        ——→          |         |
   H—C    |    C—H                H—C  \\   CH₂
          C                              C
          H                              H
   aromatische Form              alicyclische Form
```

verdeutlicht wird. Dafür, dass zwei Verbindungen, die in derartigem Verhältniss zu einander stehen, gesondert existenzfähig sind und in einander verwandelt werden können, liegt ein Beispiel in dem Carvacrol und Carvol (vgl. dort) vor. In vielen Fällen ist aber beobachtet worden, dass eine und dieselbe Verbindung in verschiedenen Reactionen bald das Verhalten der aromatischen, bald der alicyclischen Form zeigt; Beispiele für eine derartige Desmotropie (Bd. I, S. 1023—1025) vgl. beim Resorcin und Phloroglucin.

Achtes Kapitel.

Der Steinkohlentheer als wichtigste Quelle der aromatischen Verbindungen.

(Bildung des Steinkohlentheers, Bestandtheile und technische Verarbeitung desselben.)

In dem vorhergehenden Kapitel ist darauf hingewiesen, dass wir heute zahlreiche, glatt verlaufende Reactionen kennen, die es uns ermöglichen, aus Verbindungen der Fettreihe auf synthetischem Wege Abkömmlinge des Benzols herzustellen.

Benzolderivate treten uns ferner sehr häufig bei der Untersuchung von vegetabilischen oder animalischen Naturprodukten entgegen (z. B. Benzaldehyd, Benzoësäure, Zimmtsäure, Hippursäure, Tyrosin etc.).

Allein die gewaltige Ausdehnung, welche die „aromatische Chemie" erlangt hat, dankt sie nur zum sehr geringen Theil jenen synthetischen Laboratoriumsprocessen oder der Erzeugung einzelner Glieder durch den Organismus.

Ein Nebenprodukt der Leuchtgasindustrie vielmehr ist die Quelle geworden, welche für die seit nunmehr fast 40 Jahren rastlos betriebene Bearbeitung der aromatischen Substanzen die werthvollsten Ausgangsmaterialien geliefert hat, — der Steinkohlentheer. Seit im Jahre 1856 der erste „Anilinfarbstoff" (Perkin's Mauveïn) entdeckt wurde, dem sich eine unabsehbare Reihe der prächtigsten künstlichen Farbstoffe anschliessen sollte, seit man erkannt hatte, dass die Rohmaterialien, welche zur Darstellung dieser Farbstoffe nothwendig waren, in jenem Theer enthalten sind, der in jeder Leuchtgasfabrik sich ansammelt, bemächtigte sich die Industrie dieses Abfallproduktes, begann, dasselbe in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, und hob es zu einer ungeahnten Bedeutung empor. Immer vollkommener wurden die Methoden zur Reindarstellung einzelner Verbindungen aus jenem Gemisch, das sich aus unzähligen verschiedenartigen Substanzen zusammensetzt, immer zahlreicher die Schaar der praktisch verwendbaren Stoffe, die sich durch Umwandlung dieser Zwischenprodukte erzeugen liessen, immer mannigfaltiger die Art ihrer Anwendung.

„Hier, der Steinkohlentheer — einst ein lästiges Abfallprodukt —, dort, seine Derivate, das Heer der aromatischen Verbindungen mit ihren zahllosen und täglich sich mehrenden Anwendungen in der Wissenschaft, der Kunst und den Gewerben, unentbehrliche Hülfsmittel in der Hand des chemischen Forschers, des Physiologen, des Bakteriologen, des Arztes, dienstbar den vielgestaltigen Bedürfnissen der Färbekunst, der Malerei, des Lichtdrucks, der Sprengtechnik; neben dem künstlichen Farbstoff das synthetische fiebervertreibende Heilmittel, das Aroma der

Pflanzenwelt und des Moschus, Genussmittel, hundertemal süsser als der Zucker, Explosivstoffe von verheerender Wirkung."

Mit diesen Worten[1] schilderte jüngst einer der hervorragendsten Mitarbeiter an der Entwickelung der Theerproduktenindustrie — HEINRICH CARO — das weite Gebiet der Anwendungen, das sich die Theerpräparate erobert haben.

Aus wissenschaftlichen Untersuchungen hervorgegangen, hat die Steinkohlentheerindustrie wiederum der wissenschaftlichen Arbeit mächtige Förderung gebracht. Indem Verbindungen leicht in beliebiger Quantität zugänglich wurden, die sich der Chemiker früher in mühsamen und langwierigen Processen selbst bereiten musste, wurde das Studium ihrer Umwandlungen wesentlich erleichtert; und der Reiz, durch dieses Studium vielleicht auch wieder Ergebnisse zu erzielen, die einer praktischen Verwerthung fähig sind, begünstigte naturgemäss das Interesse und den Eifer, den man der Chemie der Theerbestandtheile zuwandte. So gingen Industrie und Wissenschaft hier stets Hand in Hand und förderten sich gegenseitig in so hohem Grade, wie kaum auf irgend einem anderen Gebiet.

Wenn sonach die wissenschaftliche Entwickelung der „aromatischen Chemie" unzertrennlich mit dem Aufblühen der Theerindustrie verknüpft ist, so muss die Schilderung der aromatischen Substanzen auch fortwährend auf ihre technische Herkunft und Benutzung Bezug nehmen. Der speciellen Besprechung der Benzolderivate sei daher eine kurze Darlegung[2] über Bildung, Bestandtheile und technische Verarbeitung des Steinkohlentheers[3] vorangeschickt, welche an späteren Stellen vielfach durch ergänzende Angaben zu vervollständigen sein wird.

Bildung des Steinkohlentheers.

In den Gasanstalten wird bekanntlich Leuchtgas durch trockene Destillation der Steinkohle hergestellt. Wie stets bei der Zersetzung organischer Rohmaterialien durch Hitze, so bilden sich auch hier neben den gasförmigen Zersetzungsprodukten einerseits und dem festen Rückstand (Cokes) andererseits flüchtige condensirbare Stoffe, welche sich bei genügender Abkühlung des aus den Retorten entweichenden heissen Rohgases in flüssigem Zustand absondern. Man erhält durch ihre Condensation neben einer öligen, schwarzen Flüssigkeit — dem Theer — eine wässerige Flüssigkeit — das stark ammoniakhaltige Gaswasser. In

---

[1] Ber. **25** c, 955 (1892).

[2] Die folgenden Seiten dieses Kapitels sind von Herrn Dr. G. KRAEMER (Berlin) und von der Direction der chemischen Fabrik Lindenhof, C. WEYL u. Co., gütigst einer Durchsicht unterzogen worden.

[3] Eine ausführliche Schilderung ist in G. LUNGE's „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks" (3. Aufl., Braunschweig 1888) gegeben. — Vgl. auch G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers, I. Bd., I. Thl. (2. Aufl., Braunschweig 1886).

den Reinigungsapparaten, welche das Gas in den Leuchtgasfabriken zu durchstreichen hat (Hydraulik, Condensatoren, Theerscheider, Scrubber), sammeln sich diese Nebenprodukte an; von den Gasanstalten werden sie dann an chemische Fabriken, welche sich mit ihrer Verarbeitung befassen, verkauft.

Die Ausbeute an Theer sowie seine Beschaffenheit sind einerseits natürlich wesentlich abhängig von der Beschaffenheit der verwendeten Kohle, andererseits aber auch von den Bedingungen der Destillation: von der Temperatur und dem Druck in den Retorten, von ihrer Form, von dem Umstand, ob das Rohgas rasch oder langsam dem Einfluss der hohen Temperatur entzogen wird, etc. Denn die Bestandtheile, welche wir im Theer finden, sind ja als solche jedenfalls zum grössten Theil noch nicht in dem Ausgangsmaterial — der Steinkohle — vorhanden, bilden sich vielmehr erst durch complicirte Zersetzungsvorgänge. Wenn auch einzelne wohl als primäre Zersetzungsprodukte angesehen werden können, so verdankt der grösste Theil jedenfalls seine Bildung erst weiteren Zersetzungen, welchen die primären Produkte bei der hohen, in der Retorte herrschenden Temperatur und in Berührung mit den glühenden Retortenwänden anheimfallen. Hat doch BERTHELOT[1] durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass aus den einfachen organischen Verbindungen, wie Grubengas, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc., in starker Hitze unter Abspaltung von Wasserstoff und Absonderung von Kohlenstoff die aromatischen Verbindungen entstehen, welche wir im Steinkohlentheer finden, dass die einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe — wie Toluol, Xylol — sich ebenfalls wieder bei hohen Temperaturen zersetzen und dabei theils einfachere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, theils complicirtere aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Anthracen) liefern etc. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse leuchtet es ein, dass die Fabrikations methode einen wesentlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Steinkohlentheers ausüben muss.

Die deutsche Jahresproduktion an Gastheer beträgt derzeit etwa 100000 Tonnen (an Cokestheer, vgl. S. 88, etwa 60000 Tonnen); entsprechend der weitaus grösseren Verbreitung der Leuchtgasindustrie in Grossbritannien werden dagegen in England und Schottland etwa 700000 Tonnen Steinkohlentheer erzeugt. Daher prädominirt England auch bei Weitem in der Erzeugung der Theerdestillationsprodukte, während im Gegentheil in der Verarbeitung derselben auf Farbstoffe, Arzneimittel etc. Deutschland die führende Stellung einnimmt. Die deutsche Theerproduktenindustrie ist demgemäss für den Bezug ihrer Rohmaterialien einstweilen grösstentheils auf das Ausland angewiesen.

Im Hinblick auf die stets wachsende Ausdehnung der Theerproduktenindustrie erscheint die Frage nicht müssig, ob nicht etwa ein

[1] Compt. rend. **63**, 479 (1866). Ann. ch. [4] **9**, 445, 469 (1866). Ann. **142**, 254 (1867). Bull. **7**, 277 (1867).

Mangel an dem nothwendigen Rohmaterial eintreten könnte, zumal die einstweilen freilich noch durchaus grundlose Befürchtung, dass das elektrische Licht die Produktion an Steinkohlengas allmählich verringern dürfte, später vielleicht sich als berechtigt erweisen könnte. In Bezug auf diese Frage sei darauf hingewiesen, dass noch grössere Mengen Steinkohle, als in den Leuchtgasfabriken verbraucht werden, in den Cokereien behufs Gewinnung von festen Cokes für metallurgische Zwecke der trockenen Destillation unterworfen werden; während man nun bisher die aus den Cokesöfen entweichenden Dämpfe und Gase stets verbrennen liess, hat man in letzter Zeit sich vielfach mit dem Problem beschäftigt, Cokesöfen zu construiren, welche neben der Gewinnung von guten Cokes auch die Erzeugung eines werthvollen Theers, die Condensation von Ammoniakwasser und die Abscheidung von Benzol aus den Cokereigasen gestatten. Das Problem kann heute als gelöst gelten. Trotzdem sind freilich zur Zeit erst etwa 10 % der gesammten Cokesöfen Deutschlands mit Apparaten zur Gewinnung der Nebenprodukte — meist nur von Theer und Ammoniakwasser — versehen. Man würde schneller dazu übergehen, wenn diese Apparate nicht so kostspielig wären, und der Betrieb derselben nicht ein etwas besser geschultes Arbeiterpersonal voraussetzte, als es für die alten Oefen erforderlich ist. Mehr noch mögen die sich immer ungünstiger gestaltenden Verhältnisse auf dem Theerproduktenmarkt verzögernd gewirkt haben. Nichtsdestoweniger kann nicht bezweifelt werden, dass die deutsche Theerfarbenindustrie in nicht sehr fernliegender Zeit für den Bezug von Theerprodukten vom Ausland unabhängig sein wird, da eine stete Zunahme der inländischen Produktion ausser Frage steht. Auch sei erwähnt, dass man durch Versuche die Möglichkeit nachgewiesen hat, durch Ueberhitzung von Braunkohlentheerölen oder kaukasischen Petroleumrückständen (vgl. S. 94—95) die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers zu gewinnen.

Die Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer — eine schmierige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·1—1·3, deren schwarze Farbe von feinvertheiltem Kohlenstoff (10 % bis 30 % des Theers) herrührt, — ist ein Gemisch von ausserordentlich vielen einzelnen Verbindungen. Eine sehr grosse Zahl einzelner Stoffe hat man daraus bereits isolirt, sicherlich aber längst noch nicht den grösseren Theil der vorhandenen Bestandtheile.

Ihrem chemischen Charakter nach kann man die Bestandtheile unterscheiden als indifferente, saure und basische. Durch Ausschütteln mit verdünnten Alkalien kann man die sauren, durch Ausschütteln mit verdünnten Säuren die basischen Componenten in Lösung bringen, während die indifferenten zurückbleiben — ein Verfahren, welches allgemein bei der weiteren Verarbeitung der Theerfractionen benutzt wird.

Unter den **indifferenten Bestandtheilen** stehen an Menge und Bedeutung in erster Reihe die Kohlenwasserstoffe. Unter diesen wiederum spielen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe — gesättigte und ungesättigte — nur eine unbedeutende Rolle im Steinkohlentheer (vgl. dagegen ihr reichliches Vorkommen im Braunkohlentheer: Bd. I, S. 138—139). Charakteristisch für den Steinkohlentheer sind vielmehr die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Wir besitzen in ihm eine reichliche Quelle für das Benzol selbst und eine grössere Zahl seiner Homologen, wie Toluol, Xylole, Tri- und Tetramethylbenzole (vgl. S. 95). Noch mehr aber als an diesen einfacheren aromatischen Kohlenwasserstoffen bietet uns der Theer an den complicirteren „Kohlenwasserstoffen mit condensirten Benzolkernen“, wie Naphtalin, Phenanthren, Anthracen, Pyren etc.; namentlich ist das Naphtalin ein quantitativ sehr vorherrschender Bestandtheil, es bildet 5—10% des Theers.

Als indifferenter, sauerstoffhaltiger Theerbestandtheil kann das Cumaron angeführt werden, unter den indifferenten schwefelhaltigen Bestandtheilen sind der Schwefelkohlenstoff, das Thiophen und seine Homologen zu erwähnen; die letzgenannten Schwefelverbindungen sind den einfachen Benzolkohlenwasserstoffen äusserst ähnlich und treten im Theer als ihre Begleiter in kleinen Mengen auf. Von indifferenten stickstoffhaltigen Verbindungen hat man einzelne Cyanverbindungen — Nitrile oder Isonitrile — aufgefunden, so das Acetonitril und Benzonitril; es sind ferner hier die Verbindungen der Pyrrolgruppe zu nennen, zumal das Carbazol und seine Homologen.

Unter den **Theerbestandtheilen von saurem Charakter** treten die Carbonsäuren jedenfalls ganz in den Hintergrund, da sie in der Regel mit dem vorhandenen Ammoniak bei der in den Retorten herrschenden Temperatur zu Nitrilen zusammentreten werden. Dagegen sind die Verbindungen aus der Klasse der Phenole von sehr grosser Bedeutung; neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen sind sie weitaus die wichtigsten Schätze, welche der Theer birgt. Wir finden darin vor Allem das einfachste Phenol $C_6H_5(OH)$ — die Carbolsäure — selbst, ferner seine Homologen — Kresole und Xylenole — und die beiden Naphtole.

Die **basischen Theerbestandtheile** stehen an Menge und technischer Wichtigkeit dagegen weit zurück. In sehr geringer Quantität kommt das Anilin vor, in grösserem Betrage Basen der Pyridin- und Chinolingruppe.

Alle diese Stoffe, welche man bei der Untersuchung des Theers isolirt hat, finden sich in den verschiedenen Fractionen, die man bei der Destillation des Theers erhält; die Hauptmenge des Theers aber ist ohne Zersetzung nicht destillirbar, sie bleibt als **Pech** in den Destillirapparaten zurück; für die Zerlegung dieses Pechs — jedenfalls ein äusserst complicirtes Gemenge — in seine Einzelbestandteile fehlen uns vorläufig durchaus die Methoden, und wir wissen daher über die Natur desselben nichts.

Von der grossen Zahl der bisher isolirten Theerbestandtheile werden nur wenige im regelmässigen Betriebe der Theerdestillation rein oder annähernd rein dargestellt. Es sind dies:

Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen und Phenol.

Als Gemische von einander sehr ähnlichen Isomeren verwendet man:

die Xylole und Kresole,

als Gemische von Homologen:

die Pyridinbasen und Chinolinbasen.

Die fünf erstgenannten Theerprodukte, deren Menge kaum 10% des gesammten Theers ausmacht, sind die wichtigsten Rohmaterialien der Theerfarbenindustrie. Weitaus die grösste Menge des Theers aber — 80—85% — wird für andere Zwecke in Form eines unzerlegten Gemisches — theils als Schweröl, theils als Pech — verwendet.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers.

Zur Zeit fällt in den Gasanstalten noch mehr Theer ab, als zur Erzeugung der von der Industrie verlangten Theerprodukte gebraucht wird. Es ist daher nothwendig, einen Theil des Theers direct zu verwenden.

Solcher directen Anwendungen des Theers bieten sich mancherlei: man kann ihn als conservirendes Anstreichmaterial für Mauerwerk, Metalle etc. — namentlich in chemischen Fabriken zum Schutz gegen Säuredämpfe — benutzen, man braucht ihn als Pflastermaterial und tränkt Papptafeln mit Theer, um „Dachpappe“ zu fabriciren, oder man benutzt ihn als Heizmaterial für die Retorten der Gasanstalt.

Immerhin wird gegenwärtig die grössere Menge des Theers — wenigstens in den europäischen Industrieländern — auf Theerprodukte verarbeitet. Von dem in England und Schottland erzeugten Gastheer wurden 1890 etwa 93—95% destillirt[1].

Die Verarbeitung des Theers erfolgt in besonderen Betriebsstätten — den Theerdestillationen.

Durch längeres Lagern des Theers — eventuell indem man ihn durch gelindes Erwärmen auf etwa 40° dünnflüssiger macht — sorgt man zunächst dafür, dass sich das in ihm suspendirte Wasser möglichst absondert, damit man bei der Destillation nicht zu sehr durch Stossen belästigt wird. Die darauf folgende erste Destillation hat den Zweck der Abscheidung des Pechs von den übrigen, destillirbaren Bestandtheilen des Theers, welch' letztere dabei nur eine oberflächliche Trennung erfahren. Sie geschieht aus schmiedeeisernen Blasen, welche mit einem gusseisernen Helm ohne besondere Rectificirvorrichtung versehen sind und über freiem Feuer geheizt werden; die Blasen enthalten ferner meist eine Vorrichtung, die gestattet, gegen Ende der Destillation durch

[1] Caro, Ber. **25 c**, 974 (1892).



Einleiten von trockenem Wasserdampf oder durch mechanisches Rühren das Uebergehen der schwer flüchtigen Substanzen zu erleichtern und die Bildung eines festen Absatzes am Boden zu verhindern. Zuweilen unterstützt man die Entwickelung der Dämpfe auch, indem man die Destillation im luftverdünnten Raum betreibt. Da die flüchtigsten Destillate sehr leicht entzündlich sind, so muss man bei der Anlage der Vorlagen auf Verhütung von Feuersgefahr bedacht sein. Während bei Beginn der Destillation sehr flüchtige Fractionen — der Siedepunkt des Benzols liegt bei 81° — erhalten werden, welche starke Kühlung zur Condensation erfordern, folgen später leicht condensirbare Fractionen, die aber bereits reichliche Mengen fester und leicht krystallisirender Stoffe (Naphtalin besonders) enthalten, so dass es nun im Gegentheil geboten ist, die Abflussröhren warm zu halten, damit sie sich nicht verstopfen.

Das bei dieser ersten Destillation in den Blasen zurückbleibende Pech wird um so härter ausfallen, je weiter man die Destillation treibt. Während man früher gewöhnlich nur bis auf „weiches Pech" destillirte, ist man, seitdem für die Herstellung der Alizarinfarben gerade das schwer flüchtige Anthracenöl (s. S. 93) von grösster Bedeutung geworden ist, jetzt meist genöthigt, auf „hartes Pech" zu destilliren. Da indess das Ablassen des harten Pechs aus den Blasen mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist, da ferner das harte Pech nicht so verwendbar wie das weiche ist, so macht man es meist in den Blasen selbst noch vor dem Ablassen wieder weich, indem man nach Beendigung der Destillation zu dem noch warmen Pech eine gewisse Menge sogenannter „todter Oele" treten lässt, d. h. Oele, denen die werthvolleren Bestandtheile zuvor entzogen sind. Je nach der Menge dieser Oele erhält man „Weichpech" oder „präparirten Theer", auch „Dachlack" genannt. Das Pech wird hauptsächlich zur Fabrikation von Briquettes (Kohlenziegeln) verwendet; oder man verarbeitet es durch Zusammenschmelzen mit Leichtölen oder Schwerölen zu Lacken und Firnissen, welche zum Anstreichen von Metall, Holz etc. benutzt werden; auch wird es zur Herstellung von Asphaltröhren (wobei man Hanfpapier mit Pech tränkt) und von Dachpappe benutzt.

Das Destillat wird in eine Anzahl von Fractionen getrennt, wobei man als Anhaltspunkte für die Trennung Thermometerangaben oder das specifische Gewicht des Destillats oder bei Anwendung eines Theers von constanter Beschaffenheit auch nur die Zeit der Destillation bezw. die Menge des Destillats benutzt. Man macht häufig bei der ersten Destillation die folgenden Fractionen, die nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit geordnet sind:

1. Vorlauf. 2. Leichtöl. 3. Mittelöl oder Carbolöl. 4. Schweröl oder Grünöl. 5. Anthracenöl.

Doch existiren in dieser Beziehung sehr verschiedene Arbeitsweisen; so fängt man in anderen Fabriken nur vier Fractionen:

1. Vorlauf. 2. Leichtöl. 3. Schweröl. 4. Anthracenöl

auf, von denen die zweite etwa bis zum Siedepunkt 200° geht und demnach neben den Benzolkohlenwasserstoffen auch das Phenol enthält. Auch wird der Betrieb der Theerdestillationen wesentlich durch die schwankenden Preisverhältnisse der einzelnen Theerprodukte beeinflusst. Ebenso lassen sich natürlich keine allgemein gültigen Angaben über die Menge der einzelnen Fractionen machen, da diese mit der Beschaffenheit des Theers und der Arbeitsweise der Fabrik sehr schwankt. Es möge daher hier nur erwähnt sein, dass das gesammte Destillat an Menge gewöhnlich die zurückbleibende Pechmenge nicht erreicht.

Was nun die Verarbeitung der einzelnen Fractionen betrifft, so interessiren uns hier zunächst hauptsächlich die leichter flüchtigen Fractionen, da sie das Material zur Gewinnung von Benzol[1] und seinen Homologen und von Phenol darstellen. Die Verarbeitung dieser niedrigsten Theerfractionen zerfällt in eine chemische Trennung einerseits und in eine mechanische Zerlegung durch fractionirte Destillation andererseits.

Die chemische Reinigung besteht in der Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure und wird in geschlossenen Apparaten aus verbleitem Holz oder aus Gusseisen, die mit einer Mischvorrichtung versehen sind, ausgeführt. Durch das Waschen mit Natronlauge entzieht man den Oelen die Phenole und gewinnt eine alkalische Lösung, welche in später zu besprechender Weise auf Carbolsäure verarbeitet wird (vgl. unter Phenol). Das darauf folgende Durchschütteln mit mässig starker Schwefelsäure bezweckt die Entfernung der Pyridinbasen; aus der hierbei abfallenden schwefelsauren Lösung scheidet man die Pyridinbasen wieder durch Ammoniak ab, reinigt sie durch Destillation und gewinnt derart das Gemisch von Pyridinbasen, welches zur Denaturirung des Spiritus (vgl. Bd. I, S. 179) verwendet wird, während die mit Ammoniak neutralisirte Lösung durch Eindampfen auf Ammoniumsulfat verarbeitet werden kann. Durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure — man wendet etwa 5% der Oele an — endlich werden ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Thiophenkörper aus den Oelen herausgeschafft, „Brandharze" zerstört, kurz Verunreinigungen beseitigt, welche im Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen von concentrirter Schwefelsäure leicht verändert werden.

Fractionirte Destillationen der Oele werden theils schon vor der chemischen Reinigung vorgenommen, theils zwischen die einzelnen Mischoperationen eingeschaltet; endlich folgt auf alle Fälle nach Beendigung der chemischen Reinigungsoperationen noch eine sorgfältige Fractionirung. Man verwendet für diese Destillationen Rectificirapparate von ausserordentlicher Vollkommenheit, ähnlich wie sie in der Sprittechnik benutzt werden; namentlich die Colonnen von Savalle sind sehr verbreitet; bei der Fractionirung der Benzolkohlenwasserstoffe heizt man die Destillir-

[1] Ueber Gewinnung von Benzol aus Cokereigasen vgl. S. 109.

blasen mit gespanntem Dampf. Die letzte Fractionirung wird theilweise auch in den Farbenfabriken selbst ausgeführt; man gewinnt durch dieselbe theils reines Benzol und reines Toluol, theils Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, welche als „Handelsbenzol“ an den Markt kommen; auch die Xylole werden durch die Fractionirung für sich abgeschieden. Dagegen verzichtet man wohl meistens auf eine Zerlegung des höher siedenden Restes (Siedepunkt etwa 140—170°) infolge der geringen Verwendbarkeit der darin befindlichen Componenten; man benutzt vielmehr dieses Gemisch — die sogenannte „Auflösungsnaphta“ oder das „Steinkohlenbenzin“ — ohne weitere Trennung als Fleckwasser in den chemischen Wäschereien, zur Bereitung von Firnissen, zum Carburiren von Leuchtgas etc.

Die bei der ersten Destillation des Theers erhaltene Fraction von mittlerer Flüchtigkeit (Siedepunkt etwa 200—250°) setzt beim Erkalten reichliche Mengen von Naphtalin krystallinisch ab; über die Reinigung dieses „Rohnaphtalins“ vgl. Näheres unter „Naphtalin“.

Das Anthracenöl endlich — die höchstsiedende Fraction — wird auf das äusserst werthvolle Anthracen, welches leider nur in geringer Menge und vermischt mit vielen anderen Stoffen darin enthalten ist, verarbeitet. Näheres darüber vgl. bei „Anthracen“.

Bei der Verarbeitung dieser naphtalinhaltigen und anthracenhaltigen Fractionen fällt eine sehr bedeutende Menge von Oelen ab, die in der Kälte flüssig bleiben. Dieses Schweröl, auch „Kreosotöl“ genannt, — ein fluorescirendes Oel von grünlicher Färbung und unangenehmem Geruch — enthält alle möglichen, über etwa 200° siedenden Bestandtheile, so Naphtalin und Homologe desselben, Kresole, Naphtole, basische Körper etc. Eine Trennung in einzelne Bestandtheile hat sich indess bisher nicht als lohnend erwiesen. Daher wird das Schweröl fast stets als Gemisch verwendet, so z. B. zum Weichmachen von Pech und zur Darstellung von Theerfirnissen, wie schon S. 91 erwähnt wurde; seine Hauptverwendung erleidet es aber als Imprägnirungsmittel für Holz; Eisenbahnschwellen, Telegraphenständer, Balken für Wasserbauten etc. tränkt man damit, um sie vor Fäulniss zu schützen; die Industrie der Holzconservirung ist daher mit der Theerdestillation innig verknüpft.

Ueber die Ausbeuten an den einzelnen Produkten, in welche der Theer zerlegt wird, lassen sich selbstverständlich keine allgemein gültigen Angaben machen. Die verschiedenen Angaben stimmen darin ziemlich überein, dass man etwa 1—1½ % Benzol und Toluol, etwa 0·25—0·45 % reines Anthracen erhält; die Ausbeute an Phenol beträgt etwa 0·4—0·5 %, während sie sich für Kresole auf 2—3 %, für Naphtalin auf 6—10 % steigern lässt, wenn commercielle Verhältnisse deren Abscheidung rentabel erscheinen lassen. An Schwerölen gewinnt man durchschnittlich 25—30 %, an Pech 50—60 % vom Theer.

Den grössten Werth repräsentiren natürlich diejenigen Produkte,

welche die Rohmaterialien der Farbstoffindustrie darstellen. Diese Industrie[1], welche in Deutschland zur höchsten Blüthe entfaltet ist, umfasste 1890 in Deutschland 21 Fabriken mit 10 237 Arbeitern. Wenn auch der Gesammthandelswerth der Farbstoffe, Arzneimittel etc., welche aus den Theerdestillaten erzeugt werden, sich kaum einigermaassen sicher schätzen lässt, so kann man doch annehmen, dass er etwa 90—100 Millionen Mark beträgt, wovon etwa zwei Drittel auf die deutsche Produktion fallen. Von dieser gewaltigen Produktion gelangt der grösste Theil zur Ausfuhr nach allen Ländern der Welt; im Jahre 1891 wurden aus Deutschland exportirt:

an Anilin-, Azo- und Resorcinfarbstoffen
8680 t. im Gesammtwerthe von . . . 44,269 Millionen Mark
an Alizarin 8168 t. im Werthe von . . 12,906 „ „

Neuntes Kapitel.

Benzol und seine Homologen.

Allgemeine Zusammensetzung: C_nH_{2n-6}.

Vorkommen und Bildungsweisen.

Das Vorkommen der Benzolkohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer[2] ist im vorigen Kapitel besprochen; ihre Bildung[3] bei der trockenen Destillation der Steinkohle verdanken sie wohl zum grössten Theil synthetischen Processen, durch welche einfachere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe unter dem Einfluss der hohen Temperatur sich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensiren. Auf dieselbe Ursache ist wohl auch ihr Vorkommen im Braunkohlentheer[4], in gewissen Petroleumsorten[5] und ihre Bildung beim Ueberhitzen[6] von Braunkohlentheer-

[1] Vgl. Wichelhaus, Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit (Braunschweig 1893), S. 31—35. — Führer durch d. Ausstellung d. chem. Industrie Deutschlands auf d. Columb. Weltausstellung in Chicago (Berlin 1893), S. 62 ff. — Caro, Ueber die Entwickelung der Theerfarbenindustrie (im Auszuge in der dtsch. chem. Gesellschaft vorgetragen), Ber. **25** c, 955 ff. (1892).

[2] Vgl. A. W. Hofmann, Ann. **55**, 204 (1845). — Mansfield, Ann. **69**, 162 (1849). — Ritthausen, J. pr. **61**, 74 (1854). — Beilstein, Ann. **133**, 32 (1864).

[3] Vgl. Berthelot, Ann. **139**, 280 (1866). — Jacobsen, Ber. **10**, 853 (1877); **19**, 2513 Anm. (1886). — K. E. Schulze, Ann. **227**, 143 (1885). — Lunge, Industrie des Steinkohlentheers (Braunschweig 1888), S. 98, 635.

[4] Heusler, Ber. **25**, 1672 (1892).

[5] Pebal u. Freund, Ann. **115**, 19 (1860). — Lachowicz, Ann. **220**, 197 (1883). — Doroschenko, Ber. **18** c, 662 (1885). — Pawlewski, Ber. **18**, 1915 (1885). — Markownikow, Ann. **234**, 89 (1886).

[6] Lissenko, Ber. **11**, 342 (1878). — C. Liebermann u. Burg, ebenda, 723. — Letny, ebenda, 1210. — Salzmann u. Wichelhaus, ebenda, 802, 1431. — Atterberg, ebenda, 1222.

ölen, Holzölen und von Petroleumdämpfen (vgl. S. 88) zurückzuführen. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass in den Produkten dieser „pyrogenetischen" Processe von den Homologen des Benzols fast ausschliesslich die Methylderivate (Toluol, Xylole etc.) aufgefunden sind; für eine pyrogenetische Bildung von Homologen mit längeren Seitenketten lässt sich als Beispiel nur das Vorkommen geringer Mengen von Aethylbenzol[1] im Steinkohlentheer und im Knochentheer und der Nachweis von Diäthyltoluol im kaukasischen Erdöl[2] anführen. Die im Steinkohlentheer aufgefundenen Benzolkohlenwasserstoffe sind in der Tabelle Nr. 47 auf S. 102 durch ein Sternchen hervorgehoben.

Zur Erklärung dieser complicirten Processe, welche uns das Benzol stets in Gemeinschaft mit seinen Homologen und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen liefern, ist häufig BERTHELOT's[3] schon mehrfach erwähnte (Bd. I, S. 456—457, Bd. II, S. 79), höchst interessante Beobachtung herangezogen worden, nach welcher sich Benzol (neben Styrol, Naphtalin etc.) aus Acetylen bei hoher Temperatur bildet.

Auch ein zweiter synthetischer Process, welcher von einfachen Verbindungen der Fettreihe zu Homologen des Benzols führt, ist schon mehrfach erwähnt: die Bildung von Mesitylen (symmetrischem Trimethylbenzol) durch Condensation von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure[4] (vgl. Bd. I, S. 411). Die Entstehung von Mesitylen bezw. Hexamethylbenzol aus Allylen bezw. Dimethylacetylen unter der Einwirkung von Schwefelsäure (vgl. Bd. I, S. 462—463) dürfte wohl ebenfalls auf eine Condensation von Ketonen zurückzuführen sein, welche zunächst aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Wasseranlagerung hervorgehen.

Während diese Reactionen Uebergänge aus der Fettreihe zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen darstellen, sind nunmehr zwei höchst wichtige Methoden zu besprechen, welche den Uebergang von niederen Gliedern zu höheren Gliedern innerhalb der Reihe der Benzolkohlenwasserstoffe selbst ermöglichen.

Die von WURTZ aufgefundene Synthese aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle (vgl. Bd. I, S. 125—126) modificirten TOLLENS u. FITTIG[5] 1864, indem sie das Natrium auf das Gemisch eines aromatischen Halogenderivats mit einem Halogenalkyl reagiren liessen. In dieser Form kann sie zur Herstellung von Homologen des Benzols dienen, z. B.:

---

[1] Vgl. die Citate Nr. 18 u. 50 zur Tabelle Nr. 47 auf S. 104.

[2] MARKOWNIKOW, Ann. **234**, 89 (1886).

[3] Compt. rend. **63**, 479 (1866). Bull. **7**, 303 (1867). Ann. **141**, 173 (1867).

[4] KANE, Berz. Jb. **18**, 479 (1839). — FITTIG u. BRÜCKNER, Ann. **147**, 42 (1868). — VARENNE, Bull. **40**, 267 (1883). — ORNDORFF u. YOUNG, Cöthener Chem. Ztg. Repert. **1893**, 142. — KÜSTER u. STALLBERG, Ann. **278**, 210 (1893).

[5] Ann. **131**, 303 (1864).

$$C_6H_5 \cdot Br + C_2H_5 \cdot Br + 2\,Na = 2\,NaBr + C_6H_5 \cdot C_2H_5$$
$$C_6H_2(CH_3)_3Br + CH_3J + 2\,Na = NaBr + NaJ + C_6H_2(CH_3)_4$$
$$C_6H_4Br_2 + 2\,CH_3J + 4\,Na = 2\,NaBr + 2\,NaJ + C_6H_4(CH_3)_2 \quad \text{etc.}$$

In zahlreichen Fällen ist diese „FITTIG'sche Synthese"[1] angewendet worden; sie erwies sich als ein vortreffliches Mittel zur Reindarstellung und Constitutionsbestimmung der Benzolhomologen, welche sich im Steinkohlentheer finden, sowie zur Herstellung vieler anderen Homologen, welche erst durch ihre Anwendung bekannt wurden. Mit ihrer Hülfe lieferten FITTIG u. TOLLENS den endgültigen Beweis, dass das Toluol ein Methylbenzol ist; mit ihrer Hülfe stellte JANNASCH einige der einfachsten Benzolhomologen — das Paraxylol, Durol und Isodurol — zuerst in reinem Zustand dar. Zur Ausführuug der FITTIG'schen Synthese (vgl. unten ein Beispiel) bringt man das Natrium in feinen, blanken Scheiben mit dem Gemisch der beiden Halogenverbindungen, das durch ein indifferentes, trockenes Lösungsmittel — gewöhnlich Aether, zuweilen Petroleumäther, Benzol etc. — verdünnt ist, in der Kälte zusammen; die Reaction pflegt dann nach einiger Zeit unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, welche durch äussere Kühlung einzuschränken ist, einzutreten; zuweilen kann man sie durch Zusatz von etwas Essigester beschleunigen; zuweilen bedarf es auch höherer Temperatur, um sie in Gang zu bringen bezw. zu vollenden. — Bemerkenswerth ist, dass die Reaction besonders glatt bei Anwendung von hochmolecularen, normalen, primären Alkylhalogenen — wie Octyljodid, Cetyljodid etc. — verläuft[2].

Als eine Anwendung der WURTZ'schen Reaction in ihrer ursprünglichen Form lassen sich von der „FITTIG'schen Synthese" diejenigen Reactionen[3] unterscheiden, bei welchen man ein in der Seitenkette halogenirtes aromatisches Halogenderivat, wie Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, mit einem aliphatischen Halogenalkyl combinirt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br + Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + Na_2$$
$$= 2\,NaBr + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Darstellung von Paraxylol[4] nach der FITTIG'schen Reaction: Man schüttelt 150 ccm käuflichen Aether dreimal mit dem gleichen Volum Wasser durch und lässt den so von Alkohol möglichst befreiten Aether etwa eine halbe Stunde über viel Chlorcalcium stehen. Darauf giesst man 100 ccm des derart getrockneten Aethers in einen am Rückflusskühler befindlichen Rundkolben von $^3/_4$ l Inhalt, in welchem sich 25 g Natrium — in möglichst dünne Scheiben geschnitten — befinden. Nachdem die anfangs ziemlich lebhafte Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, fügt man eine Mischung von 80 g Jodmethyl und 50 g Para-Dibrombenzol hinzu. Die Flüssigkeit geräth nun nach einiger Zeit von selbst in gelindes Sieden; nöthigenfalls

---

[1] Ausführliche Behandlung derselben vgl. bei ELBS, Synthetische Darstellungsmethoden d. Kohlenstoff-Verbindungen (Leipzig 1891), Bd. II, S. 56 ff.

[2] Vgl. SCHWEINITZ, Ber. **19**, 641 (1886). — KRAFFT u. GÖTTIG, Ber. **21**, 3184 (1888).

[3] Vgl. RADSZISZEWSKI, Ber. **9**, 261 (1876). — ARONHEIM u. KÖHLER, Ber. **8**, 509 (1875). — SCHRAMM, Ann. **218**, 388 (1883). Monatsh. **9**, 621 (1888).

[4] Vgl. JANNASCH, Ber. **10**, 1356 (1877).

kann man den Beginn der Reaction durch Einstellen in schwach lauwarmes Wasser beschleunigen; sobald das Sieden eintritt, stellt man den Kolben in kaltes Wasser und überlässt das Reactionsgemisch bis zum nächsten Tage sich selbst. Man destillirt dann zunächst den Aether im Wasserbade von den zu einem bläulich gefärbten Pulver zerfallenen Natriumscheiben ab und treibt darauf die höher siedenden Oele durch vorsichtiges Erhitzen mit einer leuchtenden Flamme ab; aus dem so erhaltenen Destillat gewinnt man das reine Paraxylol (Siedepunkt 138°) durch Fractionirung.

Die zweite Reaction verdankt man FRIEDEL und CRAFTS[1], welche im Jahre 1877 entdeckten, dass das Aluminiumchlorid die Fähigkeit besitzt, aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen und organischen Halogenverbindungen Halogenwasserstoff in häufig recht glatter Reaction abzuspalten. Die „FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction"[2] hat seither eine geradezu staunenswerthe Fruchtbarkeit entfaltet und gehört heute zu den meistbenutzten Hülfsmitteln bei der Synthese aromatischer Verbindungen. Sie dient nicht nur zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, sondern wird noch häufiger zur Synthese von Ketonen (vgl. dort) benutzt. Will man mit ihrer Hülfe Homologe des Benzols bereiten (vgl. S. 98 ein Beispiel), so bringt man Benzol bezw. ein niederes Homologes desselben mit einem Halogenalkyl zusammen und setzt das eventuell mit überschüssigem Kohlenwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther verdünnte Gemisch der Einwirkung des Aluminiumchlorids aus:

$$C_6H_6 + C_2H_5 \cdot Br = C_6H_5 \cdot C_2H_5 + HBr$$
$$C_6H_6 + 6\,CH_3Cl = C_6(CH_3)_6 + 6\,HCl$$
$$C_6H_3(CH_3)_3 + CH_3Cl = C_6H_2(CH_3)_4 + HCl \quad \text{etc.}$$

Es gelingt freilich nicht, die Alkylirung der aromatischen Kohlenwasserstoffe durchaus auf eine bestimmte Zwischenstufe zu beschränken; lässt man z. B. Bromäthyl auf überschüssiges Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken, so erhält man bereits neben Aethylbenzol nicht unerhebliche Mengen Diäthylbenzol und höher äthylirte Benzole, die durch fractionirte Destillation abzuscheiden sind.

In ihrer Anwendbarkeit für die Synthese von Benzolhomologen wird die FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction dadurch empfindlich beeinträchtigt, dass das Aluminiumchlorid auf die Homologen des Benzols wieder unter Entreissung der Seitenketten wirken kann, dass es demnach neben der synthetischen auch eine abbauende Wirkung ausübt. Diese Zersplitterung wird durch Gegenwart von Halogenwasserstoff noch besonders begünstigt. Wenn man z. B. Toluol mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom erwärmt, so entsteht einerseits durch Abspaltung von Chlormethyl Benzol; da aber das so gebildete Chlormethyl noch unverändertes Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid findet, so bilden sich andererseits wieder durch Aufbau Xylole:

$$C_6H_6 \longleftarrow C_6H_5 \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_4(CH_3)_2;$$

[1] Compt. rend. **84**, 1392 (1877).

[2] Ausführliche Behandlung vgl. bei ELBS, Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen (Leipzig 1891), Bd. II, S. 128 ff.

es findet mithin eine Uebertragung der Seitenketten statt. Durch das gleichzeitige Verlaufen derartiger Processe[1] werden die Reactionsgemische in vielen Fällen sehr complicirt und schwer zu entwirren; als Grundlage für Constitutionsbestimmungen von Benzolhomologen wird die Reaction dadurch unbrauchbar. Um den Abbau und die Uebertragung der Seitenketten möglichst einzuschränken, empfiehlt es sich, die Reaction bei niederer Temperatur — nicht über 50—60° — sich abspielen zu lassen. — Complicationen der Reaction können ferner durch die umlagernde[2] (eventuell auch spaltende[3]) Wirkung hervorgerufen werden, die das Aluminiumchlorid auf manche Halogenalkyle ausübt (vgl. Bd. I, S. 186—187).

Zur Erklärung[4] der höchst merkwürdigen Wirkungen des Aluminiumchlorids nimmt man die Bildung von Verbindungen des Aluminiumchlorids mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen an. Erwähnt sei auch, dass Aethylen beim Durchleiten durch ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid äthylirte Benzole liefert[5].

Zur Darstellung von Aluminiumchlorid[6] für die Friedel-Crafts'sche Reaction erhitzt man jetzt zweckmässig Schnitzel von metallischem Aluminium, die sich in einer schwer schmelzbaren Glasröhre befinden, auf dem Verbrennungsofen in einem sehr lebhaften, trockenen Salzsäurestrom; man fängt das übergehende Chlorid in einem weithalsigen, möglichst dicht an das Ofenende gebrachten Pulverglase auf, das mit einem doppelt durchbohrten und durch Asbest vor Verkohlung geschützten Kork versehen ist; durch die eine Bohrung tritt das Ende des Verbrennungsrohres ein, während die zweite ein nicht zu enges Ableitungsrohr trägt.

Darstellung von Aethylbenzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction[7]: Man bringt ein Gemisch von 10 Thln. Bromäthyl und 100 Thln. Benzol in einen Kolben mit Rückflusskühler, dessen Ende durch ein Ableitungsrohr mit einer tarirten, Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, fügt etwa 0·2 Thle. Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Wenn die Reaction sich verlangsamt, trägt man wieder etwa 0·2 Thle. Aluminiumchlorid ein und so fort, bis die Gewichtszunahme der Vorlage der theoretisch zu entwickelnden Bromwasserstoffsäure (berechnet auf die angewandte Menge Bromäthyl) entspricht; man braucht hierfür höchstens 2 Thle. Aluminiumchlorid. Hierauf giesst man das Reactionsgemisch in Wasser ein, trocknet die abgehobene Oelschicht mit Chlorcalcium und scheidet aus derselben durch Fractionirung in einem Colonnenapparat die bei 133—135° siedende Fraction ab.

---

[1] Vgl. Friedel u. Crafts, Journ. Soc. **41**, 115 (1882). Bull. **39**, 306 (1883). Compt. rend. **100**, 692 (1885). — O. Jacobsen, Ber. **18**, 338 (1885). — Anschütz u. Immendorf, Ber. **18**, 657 (1885). Ann. **235**, 177 (1886). — Heise u. Töhl, Ann. **270**, 155 (1891). — Baur, Ber. **27**, 1606 (1894).

[2] Gossin, Bull. **41**, 446 (1884). — Silva, Bull. **43**, 317 (1885). — Schramm, Monatsh. **9**, 624 (1888). — Senkowski, Ber. **23**, 2412 (1890). — Genvresse, Bull. [3] **9**, 503 (1893). — Tissier, Ann. ch. [6] **29**, 360 (1893). — Baur, Ber. **27**, 1610 (1894).

[3] Noelting, Cöthener Chem.-Ztg. **17**, 170 (1893).

[4] Gustavson, Ber. **11**, 215 (1878); **16**, 784 (1883); **23** c, 767 (1890). — Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **14**, 457 (1888).

[5] Balsohn, Bull. **31**, 539 (1879).

[6] Stockhausen u. Gattermann, Ber. **25**, 3521 (1892).

[7] Vgl. Sempotowski, Ber. **22**, 2662 (1889). — Béhal u. Choay, Bull. [3] **11**, 207 (1894).

Endlich lässt sich die Alkylirung des Benzols auch bewirken, indem man Benzol mit Alkoholen und Chlorzink auf 260—300° erhitzt[1], z. B.:

$$C_6H_6 + C_4H_9(OH) = H_2O + C_6H_5 \cdot C_4H_9;$$

diese Reaction verläuft indess mit den niederen Alkoholen sehr wenig glatt und hat keine präparative Bedeutung erlangt. Auch beim Erhitzen von Benzol mit aliphatischen Alkoholen und Schwefelsäure erfolgt Alkylirung[2]. In ziemlich glatter Reaction ist secundäres Hexylbenzol $C_6H_5 \cdot CH\langle{}^{CH_3}_{C_4H_9}$ durch Schütteln von Benzol mit Hexylen $CH_2 : CH \cdot C_4H_9$ und concentrirter Schwefelsäure erhalten[3].

Die Fittig'sche Synthese und die Friedel-Crafts'sche Reaction sind die wichtigsten synthetischen Hülfsmittel für die präparative Darstellung der Benzolkohlenwasserstoffe. Die Bedeutung der im Folgenden zu besprechenden Reactionen, welche von Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe durch Entfernung der Substituenten zu den Kohlenwasserstoffen selbst führen, liegt mehr auf analytischem Gebiet; man benutzt sie haupsächlich bei Constitutionsbestimmungen aromatischer Verbindungen, wenn es sich darum handelt, den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu ermitteln; doch können sie in einzelnen Fällen auch als Darstellungsmethoden dienen.

Aus Carbonsäuren kann man die Carboxylgruppen durch Destillation mit gebranntem Kalk oder mit Natronkalk eliminiren:

$$C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H) - CO_2 = C_6H_4(CH_3)_2.$$

In den Amidoverbindungen kann man die Amidgruppe nach Umwandlung in Diazoverbindungen durch passend geleitete Zersetzung der letzteren (vgl. Kap. 20) gegen Wasserstoff auswechseln.

Von präparativer Bedeutung ist häufig die Rückführung von Sulfosäuren in Kohlenwasserstoffe, da man zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen zuweilen zunächst eine Sulfurirung vornimmt, die Sulfosäuren durch Krystallisation trennt und darauf aus den einzelnen Sulfosäuren wieder die Kohlenwasserstoffe zu regeneriren hat (vgl. S. 109 bis 110). Die Abspaltung der Sulfogruppe[4] kann durch Einleiten von Dampf in das auf passende Temperatur erhitzte Gemisch der Sulfosäuren bezw. ihrer Salze mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure bewerkstelligt werden; wendet man überhitzten Dampf an, so kann der Zusatz von Schwefelsäure bezw. Phosphorsäure bei Anwendung der trockenen freien

---

[1] H. Goldschmidt, Ber. **15**, 1066, 1425 (1882).

[2] Brochet u. Boulenger, Compt. rend. **117**, 235 (1893).

[3] Brochet. Compt. rend. **117**, 115 (1893). Bull. [3] **9**, 687 (1893).

[4] Vgl. Freund, Ann. **120**, 80 (1861). — Beilstein u. Wahlforss, Ann. **133**, 36, 40 (1864). — Armstrong u. Miller, Journ. Soc. **45**, 148 (1884). — Kelbe, Ber. **19**, 92 (1886). — Friedel u. Crafts, Compt. rend. **109**, 95 (1889). — Fournier, Bull. [3] **7**, 652 (1892).

Sulfosäuren unterbleiben. In vielen Fällen lässt sich durch trockene Destillation der Ammoniumsalze[1] aus Sulfosäuren bequem die Stammsubstanz gewinnen (Caro). Manche Sulfosäuren zerfallen so leicht, dass man sie nur mit kalter concentrirter Schwefelsäure zu schütteln braucht, um den Kohlenwasserstoff abzuspalten[2].

Auch die für die Constitutionserforschung von grösster Wichtigkeit gewordene Baeyer'sche Zinkstaubreaction muss hier genannt werden, wenn sie auch für die Abscheidung gerade der Benzolhomologen aus ihren Derivaten nur selten verwendet worden ist. Wie Baeyer zeigte, lassen sich aus sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen die Muttersubstanzen in sehr einfacher Weise herstellen, indem man sie mit Zinkstaub destillirt. Diese Methode benutzte Baeyer[3] zuerst bei Abkömmlingen des Indigos und kam mit ihrer Hülfe zu der Erkenntniss, dass das Indol die Stammsubstanz des Indigos ist; auf dem Gebiete der Farbstoffchemie verdankt man ihr ferner die folgenreiche Entdeckung, dass das Alizarin sich vom Anthracen ableitet. Um durch ein einfaches Beispiel ihre Wirkungsweise zu erläutern, sei angeführt, dass man aus Phenol $C_6H_5(OH)$ durch Destillation mit Zinkstaub Benzol C_6H_6 erhält.

Isomeriefälle und Nomenclatur.

Wie bei allen Benzolderivaten kann Isomerie der Benzolhomologen erstens durch verschiedene gegenseitige Stellung der substituirenden Seitenketten bewirkt werden:

CH_3, CH_3 (benachbart)	CH_3, CH_3 (1,3)	CH_3, CH_3 (1,4)
Ortho-	Meta-	Para-Dimethylbenzol.

Ein zweiter Grund kann durch verschiedene Vertheilung der Kohlenstoffatome auf die einzelnen Seitenketten geboten werden:

$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	$C_6H_4\langle{CH_3 \atop CH_3}$.
Aethylbenzol	Dimethylbenzol

Endlich kann bei gleich kohlenstoffreichen Seitenketten ihre Structur sich ändern:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$
Propylbenzol	Isopropylbenzol.

Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff C_6H_6 hat durch Liebig[4] den Namen „Benzol" erhalten, nachdem er von Mitscherlich und von

---

[1] Vgl. V. Meyer, Ber. **16**, 1468 (1883). — Egli, Ber. **18**, 575 (1885).
[2] Vgl. Jacobsen, Ber. **19**, 1210 (1886); **20**, 900 (1887).
[3] Ann. **140**, 295 (1866). [4] Ann. **9**, 43 Anm. (1834).

Péligot aus der Benzoësäure gewonnen war. Seine Homologen kann man durch Angabe der Seitenketten als Methylbenzol, Dimethylbenzol, Methyl-isopropylbenzol etc. bezeichnen. Doch benutzt man sehr häufig Namen, welche an andere zufällige Beziehungen anknüpfen. So wird das Methylbenzol stets „Toluol" genannt, weil es gelegentlich aus Tolubalsam gewonnen wurde. Dimethylbenzole wurden aus Holzölen isolirt[1] und haben daher auch heute noch, obgleich diese Herkunft jetzt ganz bedeutungslos für sie geworden ist, den Namen „Xylole" behalten. Weil unter den isomeren Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} einer zur Cuminsäure in naher Beziehung steht, so bezeichnet man dieselben häufig als „Cumole". Die bei den niederen Homologen seltene Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur fest zu sein, hat einem Tetramethylbenzol zu dem Namen „Durol" verholfen etc. etc. Derartig gebildete Namen sind in der Columne 2 der Tabelle Nr. 47 auf S. 102—103 verzeichnet.

Wie man sieht, ist allen diesen Namen die Endung „ol" gemeinsam — ein Umstand, welcher die Reformbedürftigkeit dieser Nomenclatur deutlich erkennen lässt. Denn diese Endung ist neuerdings von dem Genfer Congress den aliphatischen Alkoholen zuertheilt worden (vgl. Bd. I, S. 1095); sie ist ferner seit langer Zeit für die aromatischen Hydroxylderivate gebräuchlich, wie aus den Namen „Phenol, Kresol, Naphtol" etc. ersichtlich ist. Es muss daher als Uebelstand empfunden werden, wenn die Namen von Kohlenwasserstoffen und von Hydroxylderivaten durch die gleiche Endung charakterisirt werden. Aus diesem Grunde hat man in England bereits seit längerer Zeit statt der Endung „ol" für die aromatischen Kohlenwasserstoffe die Endung „en" benutzt (Benzen, Toluen etc.). Der Genfer Congress hat über diese Frage noch keinen Beschluss gefasst.

Im Folgenden sollen die in der deutschen Literatur noch allgemein gebräuchlichen Namen Benzol, Toluol, Xylol etc. beibehalten werden. Daneben soll indess in den nach der Genfer Nomenclatur gebildeten Bezeichnungen von Derivaten des Stammkohlenwasserstoffs C_6H_6 dieser Kohlenwasserstoff „Benzen" genannt werden; derart sind z. B. in der Tabelle Nr. 47 auf S. 102—103 die Namen der dritten Verticalcolumne gebildet.

Allgemeine Charakteristik.

Die Benzolkohlenwasserstoffe sind farblose Verbindungen von eigenthümlichem Geruch, in Wasser unlöslich, unzersetzt destillirbar. Die Kohlenwasserstoffe C_6H_6 bis C_9H_{12} sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarren aber zum Theil schon durch mässige Abkühlung zu Krystallmassen; unter den höheren Homologen findet man viele, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur fest sind (vgl. oben Durol). Benzolkohlenwasserstoffe brennen mit stark russender Flamme. In

[1] Cahours, Ann. 76, 286 (1850).



Tabelle Nr. 47.

Empirische Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Stellung der Seitenketten	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
C_6H_6	Benzol [1—12.21.157]	*Benzen**	—	+5·4°	+80·4°	0·874 (20°/4°)
C_7H_8	Toluol [5.6.12.21.98]	*Methylbenzen**	1.	flüssig	110°	0·869 (16°)
C_8H_{10}	Orthoxylol [6.12.21.23—33.36]	*Dimethylbenzen**	1.2.	−28°	142°	0·893 (0°)
"	Metaxylol [6.12.17.21—23.26—28.30.32—36.150.151]	" *	1.3.	−53°	139°	0·881 (0°)
"	Paraxylol [6.12.21.22.27.28.30.32.33.36—42.150.151]	" *	1.4.	+13°	138°	0·880 (0°)
"	Aethylbenzol [12.16—18.21.33.36.43—50.153]	*Aethylbenzen**	1.	flüssig	136°	0·883 (0°)
C_9H_{12}	Hemellithol [29.51—53]	*Trimethylbenzen**	1.2.3.	"	175°	—
"	Pseudocumol [17.21.28.36.52.54—63.67]	" *	1.2.4.	"	169·5°	0·895 (0°)
"	Mesitylen [12.17.21.60—66]	" *	1.3.5.	"	165°	0·865 (14°)
"	Propylbenzol (norm.) [12.21.69.71—73.155.157]	*Propylbenzen*	1.	"	159°	0·867 (14°)
"	Cumol (Isopropylbenzol) [21.59.69.70.74—81.155]	*Methoäthylbenzen*	1.	"	153°	0·866 (16°)
$C_{10}H_{14}$	Prehnitol [82—86]	*Tetramethylbenzen*	1.2.3.4.	−4°	204°	—
"	Isodurol [28.51.86—90.156]	" *	1.2.3.5.	flüssig	195°	—
"	Durol [17.28.67.82.86.90.91.93—97]	" *	1.2.4.5.	+80°	192°	—
"	Metacymol (Methyl-isopropylbenzol) [19.86.98—100]	*Methyl-Methoäthyl-benzen*	1.3.	flüssig	175°	0·862 (20°)
"	Cymol (Methyl-isopropylbenzol) [12.21.36.59.70.77.80.81.92.101—124.152.154]	" "	1.4.	"	175°	0·856 (20°)

Empirische Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Stellung der Seitenketten	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$C_{10}H_{14}$	Butylbenzol (norm.) [125.126]	*Butylbenzen*	1.	flüssig	180°	0·864 (15°)
„	Sec. Butylbenzol [125.127]	1¹-*Methopropylbenzen*	1.	„	175°	0·867 (15°)
„	Isobutylbenzol [21.125.127—132]	1²-*Methopropylbenzen*	1.	„	171°	0·871 (15°)
„	Tert. Butylbenzol [127.133.134.158]	*Dimethoäthylbenzen*	1.	„	167°	0·871 (15°)
$C_{11}H_{16}$	Pentamethylbenzol [17.28.67.135.157]	*Pentamethylbenzen*	1.2.3.4.5.	+51·5°	231°	0·847 (104°)
„	Amylbenzol (norm.) [136]	*Pentylbenzen*	1.	flüssig	202°	0·860 (22°)
„	Isoamylbenzol [16.136.137]	1³-*Methobutylbenzen*	1.	„	194°	0·885 (18°)
$C_{12}H_{18}$	Hexamethylbenzol [17.28.67.82.135.138—141]	*Hexamethylbenzen*	1.2.3.4.5.6.	+166°	265°	—
$C_{13}H_{20}$	Heptylbenzol (norm.) [142.143]	*Heptylbenzen*	1.	flüssig	108—110° (10 mm)	—
$C_{14}H_{22}$	Octylbenzol (norm.) [144.145]	*Octylbenzen*	1.	−7°	263°	0·852 (14°)
—	—	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{26}$	Pentaäthylbenzol [146.157]	*Pentaäthylbenzen*	1.2.3.4.5.	flüssig	277°	0·896 (20°)
—	—	—	—	—	—	—
$C_{18}H_{30}$	Hexaäthylbenzol [146—148.153.157]	*Hexaäthylbenzen*	1.2.3.4.5.6.	+129°	298°	0·830 (130°)
—	—	—	—	—	—	—
$C_{22}H_{38}$	Cetylbenzol [148.149]	*Hexadecylbenzen*	1.	+27°	230° (15 mm)	0·857 (27°)
—	—	—	—	—	—	—
$C_{24}H_{42}$	Octadecylbenzol [143]	*Octadecylbenzen*	1.	+36°	249° (15 mm)	—
„	Hexapropylbenzol [153]	*Hexapropylbenzen*	1.2.3.4.5.6.	+118°	—	—
$C_{25}H_{44}$	Trimethyl-cetylbenzol [149]	*Trimethyl-hexadecyl-benzen*	1.3.5.2.	ca. +40°	258° (15 mm)	0·845 (40°)

Alkohol und Aether sind die niederen Glieder leicht löslich; Hexamethylbenzol indess braucht bei 0° bereits 500 Thle. 95-procent. Alkohols zur Lösung. Sie lösen ihrerseits viele organische Verbindungen in erheblicher Menge auf; man bedient sich daher der leicht zugänglichen Theerkohlenwasserstoffe — Benzol, Toluol, Xylole, Cumole — häufig als Krystallisationsmittel.

Das Lösungsvermögen der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist gegenüber sehr vielen Substanzen viel erheblicher, als dasjenige der Petroleumkohlenwasserstoffe; man kann daher aus Benzollösung viele Verbindungen durch Zusatz von Petroleumäther oder Ligroïn wieder abscheiden — ein Verfahren, welches häufig zur Krystallisation organischer Verbindungen sehr zweckmässig ist.

Die Tabelle Nr. 47 auf S. 102—103 enthält eine Anzahl von Benzolkohlenwasserstoffen zusammengestellt. Man findet in der zweiten Verticalcolumne die gebräuchlichen Bezeichnungen, in der dritten diejenigen, welche die Art und Zahl der Seitenketten angeben, in der vierten die Stellung der Seitenketten. In der dritten Verticalcolumne sind ferner die im Steinkohlentheer nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe durch ein Sternchen bezeichnet.

Citate zu der Tabelle Nr. 47 auf S. 102—103: Nur solche Abhandlungen sind angeführt, welche sich auf Vorkommen (vgl. auch die Citate Nr. 2—5 auf S. 94), Bildung (vgl. auch die Citate Nr. 6 auf S. 94, Nr. 3 u. 4 auf S. 95) und physikalische Eigenschaften der einzelnen Kohlenwasserstoffe beziehen. [1] Mitscherlich, Ann. **9**, 39 (1834). — [2] Marignac, Ann. **42**, 217 (1842). — [3] Wöhler, Ann. **51**, 147 (1844).— [4] Berthelot, Compt. rend. **63**, 479 (1866). — [5] Vincent, Bull. [3] **4**, 6 (1890). — [6] Neubeck, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 654 (1887). — [7] Young, Journ. Soc. **55**, 486 (1889). — [8] Pisati u. Paternò, Jb. **1874**, 368. — [9] Ramsay u. Young, Jb. **1887**, 109. — [10] Lachowicz, Ber. **21**, 2206 (1888). — [11] Adrieenz, Ber. **6**, 441 (1873). — [12] R. Schiff, Ann. **220**, 91; **223**, 66 (1883). — [13] Deville, Ann. ch. [3] **3**, 168 (1841). — [14] Glénard u. Boudeault, Compt. rend. **19**, 505 (1844). — [15] Pelletier u. Walter, Ann. ch. [2] **67**, 278 (1838). — [16] Tollens u. Fittig, Ann. **131**, 304 (1864). — [17] Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **1**, 454 (1884). — [18] Weidel u. Ciamician, Ber. **13**, 70 (1880). — [19] Kelbe, Ann. **210**, 1 (1881). — [20] Naccari u. Pagliani, Jb. **1882**, 63. — [21] Landolt u. Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 299 (1892). — [22] Fittig, Ann. **153**, 265 (1869). — [23] Fittig u. Bieber, Ann. **156**, 231 (1870). — [24] Jannasch u. Hübner, Ann. **170**, 117 (1873). — [25] Reymann, Jb. **1876**, 391. — [26] Colson, Ann. ch. [6] **6**, 128 (1885) — [27] Pinette, Ann. **243**, 50 (1888). — [28] O. Jacobsen, Ber. **10**, 1009 (1877); **14**, 2624 (1881). — [29] O. Jacobsen, Ber. **19**, 2517 (1886). — [30] Ador u. Rilliet, Ber. **11**, 1627 (1878). — [31] Piccard, Ber. **12**, 580 (1879). — [32] Levinstein, Ber. **17**, 444 (1884). — [33] Crafts, Compt. rend. **114**, 1110 (1892). — [34] Wroblewsky, Ann. **192**, 200 (1878). — [35] Fittig u. Velguth, Ann. **148**, 1 (1868). — [36] Brühl, Ann. **235**, 1 (1886). J. pr. [2] **50**, 140—143 (1894). — [37] Fittig u. Glinzer, Ann. **136**, 303 (1865). — [38] Jannasch, Ann. **171**, 79 (1873). — [39] Jannasch, Ber. **10**, 1354 (1877). — [40] V. Meyer, Ber. **3**, 753 (1870). — [41] Pawlewski, Ber. **18**, 1915 (1885). — [42] Reissert, Ber. **23**, 2242 (1890). — [43] Rennie, Journ. Soc. **41**, 33 (1882). — [44] Balsohn, Bull. **31**, 540 (1879); **32**, 617 (1879). — [45] Friedel u. Crafts, Bull. **39**, 195 (1883). — [46] Anschütz, Ann. **235**, 331 (1886). — [47] Fittig u. König, Ann. **144**, 277 (1867). — [48] Weger, Ann. **221**, 67 (1883). — [49] Sempotowski, Ber. **22**, 2662 (1889). — [50] Nölting u. Palmar, Ber. **24**, 1955 (1891). — [51] O. Jacobsen, Ber. **15**, 1853 (1882). — [52] O. Jacobsen, Ber. **19**, 2511 (1886). — [53] O. Jacobsen u. Deike, Ber. **20**, 903 (1887). — [54] Beilstein u. Kögler, Ann. **137**, 317 (1866). — [55] Fittig u. Ernst, Ann. **139**, 186 (1866). — [56] Fittig u. Jannasch, Ann. **151**, 283 (1869).

— [57] Fittig u. Laubinger, Ann. **151**, 257 (1869). — [58] Jannasch, Ann. **176**, 286 (1875). — [59] Warren, Jb. **1865**, 514. — [60] O. Jacobsen, Ber. **10**, 856 (1877). — [61] O. Jacobsen, Ann. **184**, 179 (1876). — [62] Armstrong, Ber. **11**, 1697 (1878). — [63] Fittig u. Wackenroder, Ann. **151**, 292 (1869). — [64] Vgl. die Citate unter Nr. 4 auf S. 95. — [65] Cahours, Ann. **74**, 106 (1850). — [66] Brühl, Ann. **200**, 190 (1880). — [67] Ador u. Rilliet, Ber. **12**, 329 (1879). — [68] Fittig u. Schrohe, Ber. **8**, 17 (1875). — [69] Fittig, Schäffer u. König, Ann. **149**, 324 (1868). — [70] Silva, Bull. **43**, 317 (1885). — [71] Heise, Ber. **24**, 768 (1891). — [72] Paternò u. Spica, Ber. **10**, 294 (1877). — [73] Wispek u. Zuber, Ann. **218**, 374 (1883). — [74] Gerhardt u. Cahours, Ann. **38**, 88 (1841). — [75] Pisati u. Paternò, Jb. **1874**, 389. — [76] O. Jacobsen, Ber. **8**, 1260 (1875). — [77] O. Jacobsen, Ber. **12**, 429 (1879). — [78] Liebmann, Ber. **13**, 46 (1880). — [79] Gustavson, Ber. **11**, 1251 (1878). — [80] Widman, Ber. **24**, 439 (1891). — [81] R. Meyer u. Boner, Ann. **220**, 27 (1883). — [82] O. Jacobsen, Ber. **19**, 1209 (1886). — [83] O. Jacobsen, Ber. **20**, 896 (1887). — [84] O. Jacobsen, Ber. **21**, 2821 (1888). — [85] Kelbe u. Pathe, Ber. **19**, 1551 (1886). — [86] Claus u. Foecking, Ber. **20**, 3097 (1887). — [87] Bielefeldt, Ann. **198**, 381 (1879). — [88] Armstrong u. Miller, Ber. **16**, 2255 (1883). — [89] Jannasch, Ber. **8**, 355 (1875). — [90] K. E. Schulze, Ber. **20**, 409 (1887). — [91] Beaurepaire, Bull. **50**, 676 (1888). — [92] Gerhardt u. Cahours, Ann. **38**, 71, 101, 345 (1841). — [93] Jannasch u. Fittig, Ztschr. Chem. **1870**, 161. — [94] Jannasch u. Gissmann, Ann. **216**, 200 (1882). — [95] Jannasch, Ber. **7**, 692 (1874); **10**, 1354 (1877). — [96] K. E. Schulze, Ber. **18**, 3032 (1885). — [97] Reuter, Ber. **11**, 29 (1878). — [98] Renard, Ann. ch. [6] **1**, 247 (1884). — [99] Wallach, Ann. **275**, 157 (1893). — [100] Kelbe u. Warth, Ann. **221**, 158 (1883). — [101] Trapp, Ann. **108**, 386 (1858). — [102] Lallemand, Ann. **102**, 119 (1857). — [103] Kekulé u. Pott, Ber. **2**, 121 (1869). — [104] Bouchardat, Compt. rend. **90**, 1560 (1890). — [105] Renard, Compt. rend. **90**, 531 (1880). — [106] Beilstein u. Kupffer, Ann. **170**, 282 (1873). — [107] Wright, Jb. **1873**, 366; **1876**, 395. — [108] Carstanjen, J. pr. [2] **3**, 63 (1871). — [109] Bruère, Compt. rend. **90**, 1428 (1880). — [110] Becket u. Wright, Jb. **1876**, 397. — [111] Kraut, Ann. **192**, 222 (1878). — [112] Fittica, Ann. **172**, 303 (1874). — [113] Naudin, Bull. **37**, 110 (1882). — [114] Paternò u. Pisati, Jb. **1874**, 395, 396. — [115] Brühl, Ber. **25**, 149, 171 (1892). — [116] H. Müller, Ber. **2**, 130 (1869). — [117] Landolph, Ber. **6**, 937 (1873). — [118] Kelbe, Ber. **19**, 1969 (1886). — [119] Faust u. Homeyer, Ber. **7**, 63, 1427, 1429 (1874). — [120] R. Meyer, Ber. **24**, 970 (1891). — [121] Oppenheim, Ber. **5**, 94, 628 (1872). — [122] Barbier, Ber. **5**, 215 (1872). — [123] Kekulé u. Bruylants, Ber. **6**, 437 (1873). — [124] Richter u. Orlowsky, Ber. **6**, 1257 (1873). — [125] Radziszewski, Ber. **9**, 260 (1876). — [126] Balbiano, Ber. **10**, 296 (1877). — [127] Schramm, Monatsh. **9**, 613 (1888). — [128] Riess, Ber. **3**, 779 (1870). — [129] Köhler u. Aronheim, Ber. **8**, 509 (1875). — [130] H. Goldschmidt, Ber. **15**, 1066, 1425 (1882). — [131] Kelbe u. Pfeiffer, Ber. **19**, 1728 (1886). — [132] Wreden u. Snatowicz, Ber. **9**, 1606 (1876). — [133] Gossin, Bull. **41**, 446 (1884). — [134] Senkowski, Ber. **23**, 2412 (1890). — [135] O. Jacobsen, Ber. **20**, 896 (1887). — [136] Schramm, Ann. **218**, 383 (1883). — [137] Claus, J. pr. [2] **46**, 490 (1892). — [138] Le Bel u. Greene, Compt. rend. **87**, 261 (1878). — [139] Greene, Compt. rend. **87**, 931 (1878). — [140] Almedingen, Ber. **14**, 2073 (1881). — [141] A. W. Hofmann, Ber. **13**, 1729 (1880). — [142] Auger, Bull. **47**, 48 (1887). — [143] Krafft, Ber. **19**, 2982 (1886). — [144] Ahrens, Ber. **19**, 2717 (1886). — [145] Schweinitz, Ber. **19**, 640 (1886). — [146] O. Jacobsen, Ber. **21**, 2814 (1888). — [147] Albright, Morgan, Woolworth, Compt. rend. **86**, 887 (1878). — [148] Galle, Ber. **16**, 1747 (1883). — [149] Krafft u. Göttig, Ber. **21**, 3180 (1888). — [150] Reuter, Ber. **17**, 2028 (1884). — [151] Nölting u. Forel, Ber. **18**, 2674 (1885). — [152] Semmler, Ber. **24**, 204 (1891). — [153] Brochet u. Boulenger, Compt. rend. **117**, 235 (1893). — [154] Fittig, Köbrich u. Jilke, Ann. **145**, 141 (1867). — [155] Genvresse, Bull. [3] **9**, 508 (1893). — [156] Orndorff u. Young, Cöthener Chem.-Ztg. **1893**, Repert. 142. — [157] Eijkman, Rec. trav. chim. **12**, 174 (1893). — [158] Baur, Ber. **27**, 1610 (1894).

Dass das chemische Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe ganz eigenartig ist und von dem Verhalten sowohl der gesättigten wie auch der ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe wesentlich abweicht, ist schon S. 41 ff. (vgl. auch S. 12) bei der Schilderung des „aromatischen Charakters“ hervorgehoben.

Durch Einwirkung von starker Salpetersäure können sie „nitrirt“ werden; Näheres vgl. S. 148—149.

Durch Behandlung mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure werden sie „sulfurirt“; Näheres vgl. S. 131.

Da bei diesen Reactionen nur die Wasserstoffatome des Benzolkerns gegen die Nitro- bezw. Sulfogruppe ausgetauscht werden, so müssen sie natürlich versagen, wenn alle sechs Wasserstoffatome durch Seitenketten vertreten sind. Das Hexamethylbenzol giebt demgemäss kein Nitroderivat und keine Sulfosäure.

Bei den Benzolhomologen mit vielen Seitenketten ist indess, abgesehen von der Sulfurirung, noch eine andere höchst eigenthümliche Wirkungsweise der Schwefelsäure von O. Jacobsen[1] beobachtet worden, die als „Uebertragung der Seitenketten“ bezeichnet werden kann. Wenn man z. B. Pentamethylbenzol mit der drei- bis vierfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur 36—48 Stunden stehen lässt, so ist es in Hexamethylbenzol und die Sulfosäure eines Tetramethylbenzols — des Prehnitols — verwandelt. Die Reaction erinnert an die ähnlichen Wirkungen des Aluminiumchlorids (vgl. S. 97).

Sulfurylchlorid[2] SO_2Cl_2 wirkt für sich auf Benzolkohlenwasserstoffe meist chlorirend; bei Gegenwart von Aluminiumchlorid aber kann es auch sulfurirend wirken, es entstehen dann neben den Sulfochloriden die Sulfone:

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = HCl + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$$
$$2C_6H_6 + SO_2Cl_2 = 2HCl + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5.$$

Die Halogene können je nach den Bedingungen ihrer Einwirkung Addition oder Substitution — letztere im Kern oder in den Seitenketten — veranlassen; Näheres vgl. S. 115—116, 124.

Sehr wichtig — namentlich für Constitutionsbestimmungen — ist das Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe bei der Oxydation. Auf die grosse Beständigkeit des Benzolkerns ist schon S. 45 hingewiesen worden. Demgemäss leistet das Benzol selbst auch Oxydationsmitteln grossen Widerstand[3] und hat sich einer glatten Veränderung durch Oxydation überhaupt nicht fähig gezeigt. Dagegen besitzen die Benzolhomologen in ihren Seitenketten Angriffspunkte, welche der Wirkung von Oxydationsmitteln — man wendet gewöhnlich verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch in der Wärme oder Kaliumpermanganat

[1] Ber. **19**, 1209 (1886); **20**, 900 (1887); **21**, 2814 (1888).
[2] Töhl und Eberhard, Ber. **26**, 2940 (1893).
[3] Vgl. Norton, Ber. **18c**, 620 (1885).

an — leicht anheimfallen. Es gelingt meist durch passende Wahl der Oxydationsbedingungen, eine vollkommene „Aboxydation" auch längerer Seitenketten zu bewirken, derart, dass von der Seitenkette lediglich das unmittelbar am Benzolkern haftende Kohlenstoffatom in Gestalt der Carboxylgruppe zurückbleibt. Aus diesem Verhalten ergiebt sich daher ein einfaches Mittel, um die Anzahl der Seitenketten zu ermitteln. Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bei der vollständigen Oxydation Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ liefert, so kann er nur eine Seitenkette enthalten und ist demnach als Propyl- oder Isopropylbenzol $C_6H_5(C_3H_7)$ aufzufassen; liefert er dagegen eine Benzoldicarbonsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ — eine Phtalsäure —, so enthält er zwei Seitenketten und ist daher ein Methyl-äthyl-benzol $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$, dessen Substituentenstellung sich nun ergiebt, wenn man das Oxydationsprodukt mit der Ortho-, Meta- oder Paradicarbonsäure identificirt; liefert er endlich eine Tricarbonsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$, so ist er zweifellos ein Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$.

Bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren Seitenketten bewirkt Salpetersäure nur eine partielle Oxydation der Seitenketten; so liefern z. B. o- und p-Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$ die entsprechenden Toluylsäuren (Methylbenzoësäuren) $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ eine Dimethylbenzoësäure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ und eine Methyldicarbonsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$, Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ eine Prehnitoldicarbonsäure $C_6(CH_3)_4(CO_2H)_2$ etc. Unterscheiden sich die Seitenketten durch ihre Länge, so bleibt in gewissen Fällen die kürzere, in anderen die längere der Oxydation entzogen; so erhält man aus dem m- und p-Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ (Methylisopropylbenzol) die entsprechenden Toluylsäuren $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, dagegen aus m- und p-Isobutyltoluol[1] $C_6H_4(CH_3)(C_4H_9)$ die entsprechenden Isobutylbenzoësäuren $C_6H_4(CO_2H)(C_4H_9)$.

Chromsäuregemisch bewirkt meist eine gleichzeitige Oxydation der verschiedenen Seitenketten, oxydirt also z. B. m- und p-Xylol zu den entsprechenden Dicarbonsäuren; dagegen gelingt die Oxydation von o-Xylol zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ mit Chromsäuregemisch nicht; vielmehr wird das o-Xylol durch Chromsäure vollständig verbrannt. Wohl aber kann man o-Xylol mit Kaliumpermanganat zu Phtalsäure oxydiren; auch werden Penta- und Hexamethylbenzol durch Kaliumpermanganat in Benzol-penta- bezw. -hexacarbonsäure verwandelt.

In dem Chromylchlorid[2] CrO_2Cl_2 besitzt man ein Mittel, um Benzolhomologe zu Carbonylverbindungen — Aldehyden bezw. Ketonen — zu oxydiren (ÉTARD'sche Reaction). Es vereinigt sich mit den Kohlenwasserstoffen zu Verbindungen, wie $C_6H_5 \cdot CH_3.2CrO_2Cl_2$, welche nun bei der Zersetzung mit Wasser Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe liefern. So erhält man aus Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ den Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$, aus den Xylolen $C_6H_4(CH_3)_2$ die Methylbenzaldehyde $C_6H_4(CH_3)(CHO)$,

[1] Vgl. W. KELBE u. PFEIFFER, Ber. **19**, 1723 (1886).

[2] CARSTANJEN, Ber. **2**, 632 (1869). — ÉTARD, Ann. ch. [5] **22**, 218 (1881). — PATERNÒ u. SCICHILONE, Ber. **14**, 525 (1881). — KELBE, Ann. **210**, 57 (1881). — BORNEMANN, Ber. **17**, 1462 (1884). — v. RICHTER u. SCHÜCHNER, Ber. **17**, 1931 (1884). — v. MILLER u. ROHDE, Ber. **23**, 1070 (1890). — ERRERA, Ber. **23c**, 58 (1890).

aus Aethylbenzol den Phenyl-acetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Propylbenzol das Benzylmethylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ etc.

Gegen Reductionsmittel[1] sind die Benzolkohlenwasserstoffe ausserordentlich beständig. Es bedarf äusserst energischer Agentien, um ihnen Wasserstoff zuzuführen. So wird Benzol selbst beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 350° nicht reducirt, dagegen gelingt es, dasselbe durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 260—280° — wobei wahrscheinlich gleichzeitig Jod als Reductionsmittel wirkt, da ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor nicht die gleiche Wirkung ausübt, — zu Hexahydrobenzol C_6H_{12} (Hexamethylen) und vielleicht auch zu Hexan C_6H_{14} zu reduciren. Leichter reducirbar sind Homologe des Benzols; so wird Mesitylen durch Jodphosphonium bei 250—280° in Hexahydromesitylen C_9H_{18} verwandelt.

Einzelne Glieder.

Die technische Bedeutung der im Theer vorkommenden Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Abscheidung aus dem Theer ist bereits im achten Kapitel (S. 92—93) geschildert. Die physikalischen Constanten vgl. in der Tabelle Nr. 47 auf S. 102—103.

Benzol C_6H_6 *(Benzen)* wurde 1825 von Faraday[2] in einer durch Compression von Oelgas erhaltenen Flüssigkeit entdeckt. Sein Vorkommen im Steinkohlentheer wurde 1845 von A. W. Hofmann[3] sicher gestellt[4]; Hofmann's Schüler Charles Mansfield[5] stellte die ersten Versuche zur fabrikmässigen Erzeugung des Benzols aus Theer an, bei denen er bereits das Princip der Dephlegmation zur Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe anwandte; in Folge eines Brandes büsste er bei diesen Versuchen 1856 das Leben ein. Von der Benzolmenge, welche bei der trockenen Destillation der Steinkohle entsteht, bleibt übrigens ein verhältnissmässig nur geringer Theil im Theer zurück; weit grössere Mengen gehen dampfförmig in das Steinkohlengas über; 1 cbm Leuchtgas enthält etwa 30 g Benzol und 9 g Toluol; der Gehalt des Gases an Benzol ist von wesentlicher Bedeutung für seine Leuchtkraft; wollte man daher behufs Erhöhung der Benzolproduktion dem Leuchtgas seinen Benzolgehalt entziehen[6], so würde man seine Leuchtkraft erheblich beeinträchtigen und wäre demnach genöthigt, das Benzol durch andere Stoffe zu ersetzen, welche die Leuchtkraft wieder erhöhen. Anders liegen

---

[1] Berthelot, Bull. **9**, 16, 91, 100, 281 (1868); **10**, 435 (1868); **28**, 497 (1877). — Baeyer, Ber. **1**, 127 (1868); **2**, 21 (1869). Ann. **155**, 266 (1870); **278**, 88 (1893). — Wreden, Ber. **10**, 713 (1877). Ann. **187**, 153 (1877). — Konowalow, Ber. **20 c**, 570 (1887). — Kishner, Ber. **24 c**, 559 (1891); **26 c**, 96 (1893). — Tschitschibabin, Ber. **27 Ref.**, 310 (1894).

[2] Pogg. **5**, 306 (1825).

[3] Ann. **55**, 204 (1845).

[4] Vgl. über die Geschichte des Benzols auch Roscoe-Schorlemmer's ausf. Lehrb. d. Chemie Bd. IV, S. 58 (Braunschweig 1886).

[5] Ann. **69**, 162 (1849).

[6] Ueber Methoden hierzu vgl. Lunge, Industrie des Steinkohlentheers (Braunschweig 1888), S. 28.

indess die Verhältnisse bei den Cokereigasen, die man lediglich für Heizzwecke verwenden will, denen man daher ohne Schädigung ihrer Verwendbarkeit das Benzol entziehen kann. In der That geschieht dies in den deutschen Cokereien, die mit Gewinnung der Nebenprodukte arbeiten (vgl. S. 88), bereits in grossem Massstab[1]; die jährliche Production an Benzol aus Cokesgasen beträgt zur Zeit in Schlesien und an der Ruhr zusammen ca. 4500 tons und deckt demnach schon einen grossen Theil des deutschen Bedarfs[2]. Das so gewonnene Benzol wird — abgesehen von seiner Verwendung in der Farbentechnik — voraussichtlich grosse Bedeutung als billiges Carburirungsmittel zur Aufbesserung von minderwerthigem Leuchtgas erlangen[3].

Dem aus Steinkohlen gewonnenen Benzol[4] ist in geringer Menge eine sehr ähnliche schwefelhaltige, lange Zeit hindurch unbemerkt gebliebene Verbindung — das Thiophen C_4H_4S (vgl. dort) — beigemengt[5], welche bei gewissen Farbenreactionen sich leicht zu erkennen giebt; so giebt thiophenhaltiges Benzol beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und einer kleinen Menge Isatin eine intensive Blaufärbung („Indopheninreaction"), während reines Benzol — wie man es durch Destillation von Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ mit Kalk erhält — diese Reaction nicht liefert. Durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure kann man das Benzol von Thiophen befreien. Die Benzolpräparate, welche gegenwärtig als rein in den Handel gebracht werden, sind fast stets völlig thiophenfrei.

Toluol C_7H_8 (*Methylbenzen*, vgl. S. 76, 101) wurde 1837 von Pelletier und Walter in Condensationsprodukten, welche bei der Leuchtgasbereitung aus Harz abfielen, entdeckt.

Die Trennung der drei isomeren **Xylole** C_8H_{10} *(Dimethylbenzene)*, welche im Steinkohlentheer zusammen vorkommen, von ihren höheren und niederen Homologen kann man wohl durch fractionirte Destillation bewirken; doch bedarf man zur Isolirung einheitlicher Verbindungen aus dem so erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisch, das als Hauptbestandtheil Metaxylol, daneben Ortho- und Paraxylol und eventuell noch gewisse Mengen von Aethylbenzol und von Paraffinkohlenwasserstoffen enthält, besonderer Methoden[6].

Verhältnissmässig leicht kann man das Metaxylol aus Rohxylol in reinem Zustand isoliren, da es beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure weniger leicht als seine Isomeren oxydirt wird. Zur Abscheidung des Paraxylols kann man den Umstand benutzen, dass es schwerer durch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure sul-

---

[1] Vgl. Caro, Ber. **25** c, 972 (1892).

[2] Nach gefälliger Mittheilung der Direction d. chem. Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co.

[3] Vgl.: Bunte, Cöthener Chem.-Ztg. **18** Repert., S. 47 (1894). — Fergusson-Bell, ebenda 167. — Schilling, Cöthener Chem.-Ztg. **18**, 1006 (1894).

[4] Ueber Werthbestimmung der Handelsprodukte vgl. G. Schultz, Steinkohlentheer (Braunschweig 1886), Bd. I, S. 167.

[5] Vgl. V. Meyer. Ber. **16**, 1465 (1883).

[6] Vgl. Nr. 28, 32, 33, 150, 151 unter den Citaten auf S. 104—105.

furirt wird, als Ortho- und Metaxylol; die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe werden schon durch Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure sulfurirt; dampft man die Lösung der Natriumsalze ihrer Sulfosäuren ein, so scheidet sich das Salz der Orthoxylolsulfosäure zuerst ab. Um Paraxylol chemisch rein herzustellen, benutzt man indess besser nach Jannasch die Fittig'sche Synthese, indem man von p-Bromtoluol oder p-Dibrombenzol ausgeht (vgl. die Vorschrift auf S. 96—97).

Ueber einen Constitutionsbeweis für die drei Xylole vgl. S. 70.

Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ kann leicht synthetisch gewonnen werden; vgl. S. 98.

Von den drei **Trimethylbenzolen** $C_6H_3(CH_3)_3$ *(Trimethylbenzene)* ist das Mesitylen (1.3.5) — 1838 von Kane entdeckt — durch seine synthetische Bildung aus Aceton (vgl. S. 95) leicht zugänglich; über den Nachweis seiner symmetrischen Constitution vgl. S. 70—71. — Das Pseudocumol (1.2.4) kann aus Theerölen abgeschieden werden, indem man seine Sulfosäure bezw. das Amid derselben durch Krystallisation in reinem Zustand darstellt und daraus dann den Kohlenwasserstoff wieder abspaltet; da es von Jannasch aus Brom-p-Xylol vermittelst der Fittig'schen Reaction gewonnen wurde, müssen seine Methylgruppen die Stellung 1.2.4 inne haben. — Für das von O. Jacobsen aufgefundene Hemellithol bleibt demnach nur die Stellung 1.2.3 übrig.

Unter den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{14}$ sind zwei Methyl-isopropylbenzole *(Methyl-Methoäthyl-benzene)* — gewöhnlich **Cymole** genannt — von besonderem Interesse. Während das Metacymol von Kelbe 1881 unter den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums — in der „Harzessenz" — aufgefunden worden ist, war das Paracymol oder das gewöhnliche Cymol schon etwa 40 Jahre früher von Dumas, Péligot, Gerhard, Cahours u. A. häufig in Naturprodukten constatirt bezw. durch Umwandlung natürlicher Stoffe erhalten worden. Paracymol findet sich in vielen ätherischen Oelen, so im römischen Kümmelöl, im Thymianöl, im Eucalyptusöl; es steht ferner zu den Terpenen $C_{10}H_{16}$ — einer in der Natur sehr verbreiteten Gruppe von Kohlenwasserstoffen — in enger Beziehung und kann aus denselben durch Wasserstoffentziehung gewonnen werden; auch bildet es sich bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Campher, ferner durch Wasserabspaltung aus dem Geranial (Bd. I, S. 486). Die Kenntniss der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs ist daher für die Chemie der ätherischen Oele von grösster Bedeutung. Als diparasubstituirtes Benzol wird er daran erkannt, dass er bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure, mit Salpetersäure p-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ liefert; aus letzterem Befund folgt auch, dass die eine Seitenkette Methyl ist, die andere demnach drei Kohlenstoffatome enthalten muss. Nachdem man in Folge älterer unrichtiger Beobachtungen die zweite Seitenkette während eines langen Zeitraums als normal constituirt angesehen hatte, ist endlich 1891 durch Widman das Cymol definitiv als p-Methyl-isopropyl-benzol erkannt; Widman stellte aus p-Brom-Isopropylbenzol durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium das p-Methyl-isopropyl-benzol synthetisch dar und fand es vollkommen übereinstimmend mit dem natürlichen Cymol.

Unter den höheren Gliedern (vgl. die Tabelle Nr. 47 auf S. 102—103) findet man nicht mehr einzelne Verbindungen, welche besonderer Hervorhebung bedürfen (über Butyltoluol vgl. S. 157—158). Die vielfach substituirten Homologen — wie Penta- und Hexamethylbenzol — sind nach der FRIEDEL-CRAFTS'schen Reaction, die einfach substituirten — wie Octylbenzol etc. — grösstentheils nach der FITTIG'schen Reaction gewonnen worden.

Zehntes Kapitel.

Benzolkohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten.

Die Benzolkohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten kann man entweder als Produkte der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste oder als Phenylderivate der aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe betrachten, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH:CH_2$$: Vinylbenzol oder Phenyläthylen.

Nur wenige Kohlenwasserstoffe dieser Art sind sorgfältig studirt; Derivate derselben findet man häufig in der Natur, z. B.:

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$	$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\cdot CH:CH_2\\ O\cdot CH_3\end{matrix}$	$C_6H_3\begin{matrix}CH_2\cdot CH:CH_2\\ O\cdot CH_3\\ OH\end{matrix}$	etc..
Zimmtsäure	Anethol	Eugenol	

Styrol[1] $C_8H_8 = C_6H_5\cdot CH:CH_2$ (Vinylbenzol, Phenyläthylen, *Aethenylbenzen*) ist der einfachste hierher gehörige Kohlenwasserstoff. Das Styrol wurde zuerst durch Destillation des flüssigen „Storax" (vgl. Zimmtsäure) mit Wasser gewonnen. Es findet sich im Steinkohlentheer und bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein rothglühendes Rohr. Man stellt es am besten durch langsame Destillation der Zimmtsäure dar:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H = CO_2 + C_6H_5\cdot CH:CH_2;$$

[1] BONASTRE, Geiger's Magazin für Pharmacie, **36**, 90 (1831). — SIMON, Ann. **31**, 267 (1839). — GERHARDT u. CAHOURS, Ann. **38**, 96 (1841). — BLYTH u. A. W. HOFMANN, Ann. **53**, 289 (1845). — GLÉNARD u. BOUDEAULT, Ann. **53**, 325 (1845). — HEMPEL, Ann. **59**, 318 (1846). — HOWARD, Jb. **1860**, 303. — BERTHELOT. Ann. Suppl. **5**, 368 (1867); **141**, 181, 378 (1866); **142**, 257, 259 (1866). Bull. **6**, 294, 296 (1866); **7**, 112, 274, 306 (1867); **9**, 272, 457 (1868); **10**, 343, 348 (1868). — THORPE, Ztschr. Chem. **1871**, 130. — ERGLER u. LEIST, Ber. **6**, 255 (1873). — RADZISZEWSKI, Ber. **6**, 493 (1873). — VAN'T HOFF, Ber. **9**, 5, 1339 (1876). — v. MILLER, Ann. **189**, 338 (1877). — BÖTSCH, Jb. **1880**, 1082. — FITTIG u. BINDER, Ann. **195**, 135 (1879). — HATTON u. HADGKINSON, Journ. Soc. **39**, 319 (1881). — SCHIFF, Ann. **220**, 92 (1883). — WEGER, Ann. **221**, 68 (1883). — HANRIOT u. GUILBERT, Compt. rend. **98**, 525 (1884). — ANSCHÜTZ, Ann. **235**, 331 (1886). — BRÜHL, Ann. **235**, 13 (1886). — VARET u. VIENNE, Bull. **47**, 918 (1887). — KRAEMER, SPILKER u. EBERHARDT, Ber. **23**, 3269 (1890). — KRAEMER u. SPILKER, Ber. **23**, 3282 (1890). — SCHRAMM, Ber. **26**, 1709 (1893).

auch entsteht es reichlich beim Erhitzen des Phenylbromäthyls $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_3$, das man durch Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol erhält:

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_3 = HBr + C_6H_5\cdot CH:CH_2.$$

Styrol ist flüssig, siedet bei 140° und besitzt bei 20° das specifische Gewicht 0·907. Es lagert Halogenwasserstoffe derart an, dass das Halogenatom an das dem Benzolkern nächststehende Kohlenstoffatom tritt:

$$C_6H_5\cdot CH:CH_2 + HCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_3,$$

und condensirt sich in Gegenwart von Schwefelsäure leicht mit den Homologen des Benzols zu mehrkernigen Kohlenwasserstoffen:

$$C_6H_5\cdot \underset{\overset{\|}{CH_2}}{CH} + CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot \underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

Polymerisationsprodukte des Styrols[1]: Wenn man Styrol in einer Lösung von 1 Vol. reiner Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig längere Zeit stehen lässt, so entsteht in reichlicher Menge Distyrol $C_{16}H_{16}$ — ein flüssiger Kohlenwasserstoff, welcher sich auch beim Kochen von Zimmtsäure mit etwa 50-procentiger Schwefelsäure bildet, blau fluorescirt, bei 0° das spec. Gew. 1·027 zeigt, bei 310—312° siedet, bei längerem Sieden aber eine Zersetzung unter Bildung von Toluol, Styrol und wahrscheinlich auch Isopropylbenzol erleidet; er besitzt vielleicht die Constitution eines Methyl-diphenyl-propylens $C_6H_5\cdot CH{=}CH{-}CH\langle{}^{CH_3}_{C_6H_5}$. — Bei längerem Aufbewahren von reinem Styrol, rasch beim Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr oder beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Metastyrol $(C_8H_8)_x$ — eine geruchlose, durchsichtige, glasartige und stark lichtbrechende Masse, welche in siedendem Aether sehr wenig löslich ist und bei der Destillation Styrol liefert.

Ueber die beiden *Propenylbenzene* — **Allylbenzol** $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (Benzyläthylen) und α-**Phenylpropylen** $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (symm. Methyl-phenyläthylen — vgl. die Originalliteratur[2].

Phenylacetylen[3] $C_8H_6 = C_6H_5\cdot C⋮CH$ *(Aethinylbenzen)* gewinnt man, indem man aus Phenylpropiolsäure $C_6H_5\cdot C⋮C\cdot CO_2H$ durch langsame

---

[1] Blyth u. Hofmann, Ann. **53**, 311 (1845). — Scharling, Ann. **97**, 185 (1856). — Erlenmeyer, Ann. **135**, 122 (1865). — Berthelot, Bull. **7**, 113 (1867). — Engler u. Leist, Ber. **6**, 256 (1873). — Miller, Ann. **189**, 338 (1877). — Krakau, Ber. **11**, 1260 (1878). — Erdmann, Ann. **216**, 187 (1883). — Koenigs u. Mai, Ber. **25**, 2658 (1892).

[2] Chojnacki, Compt. rend. **76**, 1413 (1873). — Radziszewski, Compt. rend. **78**, 1153 (1874). — Rügheimer, Ann. **172**, 129 (1874). — Fittig, Ann. **172**, 132 (1874). — Perkin, Jb. **1877**, 381. — Tiemann, Ber. **11**, 671 (1878). — G. Wagner, Ber. **17** c, 317 (1884). — Errera, Ber. **18** c, 149 (1885). — Perkin jun. u. Stenhouse, Journ. Soc. **59**, 1010 (1891). — Genvresse, Bull. [3] **9**, 510 (1893).

[3] Glaser, Ann. **154**, 155 (1870). — Berthelot, Compt. rend. **67**, 952 (1868). — Friedel, Compt. rend. **67**, 1192 (1868). — Radziszewski, Ber. **6**, 493 (1873). — Morgan, Jb. **1876**, 398. — Friedel u. Balsohn, Bull. **35**, 55 (1881). — Weger, Ann. **221**, 70 (1883). — Brühl, Ann. **235**, 13 (1886). — Holleman, Ber. **20**, 3080 (1887). — Aronstein u. Holleman, Ber. **22**, 1184 (1889). — Liebermann u. Damerow, Ber. **25**, 1096 (1892). — Peratoner, Ber. **26** c, 18 (1893).

Destillation mit der doppelten Gewichtsmenge trockenen Phenols Kohlensäure abspaltet:

$$C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2H = CO_2 + C_6H_5 \cdot C{:}CH;$$

es ist flüssig, siedet bei 140° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 0·929. Analog den einfach alkylirten Acetylenen (Bd. I, S. 459) liefert es Metallverbindungen; die Silberverbindung $C_6H_5 \cdot C{:}CAg$ bildet einen gallertartigen, weissen Niederschlag, verpufft oberhalb 100° und vereinigt sich mit Silbernitrat zu einer krystallinischen Verbindung $C_6H_5 \cdot C{:}CAg.AgNO_3$; die Kupferverbindung $(C_6H_5 \cdot C{:}C)_2Cu_2$ oxydirt sich beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak zu Diphenyldiacetylen $C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot C{:}C \cdot C_6H_5$. Phenylacetylen liefert durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Styrol, durch Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure das Acetophenon:

$$C_6H_5 \cdot C{:}CH + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Elftes Kapitel.

Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Chlor- und Bromderivate. — Jodderivate, Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodonium-Verbindungen. — Fluorderivate.)

Unter den Substitutionsprodukten der Benzolkohlenwasserstoffe seien diejenigen zuerst besprochen, welche durch den Eintritt von einwerthigen Elementaratomen gebildet werden. Indem Wasserstoffatome — theils solche des Benzolkerns, theils solche der Seitenketten — gegen Halogenatome ausgewechselt werden, entstehen die Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

Da diese Klasse von Substitutionsderivaten hier als erste zur Behandlung gelangt, so bietet sie auch die erste Gelegenheit zur Hervorhebung einer sehr wichtigen und in sämmtlichen übrigen Klassen gleichfalls hervortretenden Erscheinung: nämlich des fundamental verschiedenen Einflusses, den die substituirende Gruppe auf den Charakter der Verbindung ausübt, je nachdem sie im Kerne oder in der Seitenkette befindlich ist.

Die Halogenderivate des Toluols z. B., deren Halogenatome im Kern haften:

$$C_6H_4Cl \cdot CH_3 \qquad C_6H_4Br \cdot CH_3$$

sind von den aliphatischen Halogenderivaten durch ihre Reactionsträgheit durchaus verschieden. Die Halogenatome sind in diesen wie in den analog constituirten Verbindungen derart fest gebunden, dass sie in glatter Umsetzung gegen Hydroxyl, Amid, Sulfhydryl, Cyan etc. kaum ausgetauscht werden können — Reactionen, zu welchen

die Halogenalkyle sich mit der grössten Leichtigkeit herleihen (vgl. Bd. I, S. 183, 185). Man kann diese Halogenderivate (vgl. S. 43) mit Alkalien, Ammoniak, Kaliumsulfhydrat, Cyankaliumlösung etc. kochen, ohne dass sie in Reaction treten; nur durch die Anwesenheit gewisser anderer Substituenten im gleichen Benzolkern erlangen auch die „aromatisch gebundenen" — d. h. im Kern befindlichen — Halogenatome in gewissen Fällen grössere Reactionsfähigkeit (vgl. S: 161).

Besonders merkwürdig im Hinblick auf die Trägheit der aromatisch gebundenen Halogenatome gegenüber den meisten Agentien erscheint die Leichtigkeit, mit welcher das Natrium bei den meist schon in der Kälte verlaufenden „Fittig'schen Synthesen" (S. 96) das Halogenatom dem aromatischen Kern entreisst. Auch ist der Austausch gegen Hydroxyl nicht etwa ganz unmöglich, erfolgt indess ungleich schwieriger, als bei Halogenalkylen; so liefert Brombenzol beim Erhitzen mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol auf sehr hohe Temperatur — 220° — zwar Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ und Phenol $C_6H_5 \cdot OH$, aber keineswegs in glatter Reaction[1]. Perchlorbenzol C_6Cl_6 geht durch Erhitzen mit Aetznatron auf 250—280° (in Glycerinlösung) in Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ über[2]. Austausch gegen Amid vgl. S. 167.

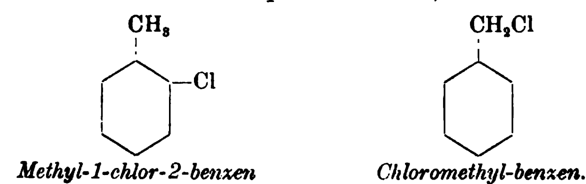
Verbindungen ganz anderer Art[3] sind diejenigen Halogenderivate, welche das Halogenatom in der Seitenkette — gewissermassen also „aliphatisch gebunden" — enthalten, wie:

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. $\qquad$ $C_6H_5 \cdot CH_2Br$.

Ihre Halogenatome sind beweglich, wie diejenigen der Halogenalkyle, leicht austauschbar gegen OH, NH_2, SH, CN etc. Im Gegensatz zu den kernsubstituirten Halogenderivaten sind diese in der Seitenkette halogenirten Verbindungen daher wichtige und vielgebrauchte Hülfsmittel für synthetische Arbeiten.

Aehnlichen Unterschieden begegnet man in fast allen Klassen von Benzolabkömmlingen. Die im Kern gebundene substituirende Gruppe erhält durch diese Bindungsart einen eigenthümlichen Charakter, der ihr in Verbindung mit einem aliphatischen Rest nicht eigen ist (vgl. S. 43—44); die in der Seitenkette befindliche Gruppe wird durch den Benzolkern nicht mehr wesentlich beeinflusst; sie verhält sich analog wie in Verbindung mit einem rein aliphatischen Radical.

Um die Isomeren in der Benennung zu unterscheiden, kann man die auf S. 75 erläuterten Principien benutzen, z. B.:



Methyl-1-chlor-2-benzen $\qquad$ *Chloromethyl-benzen.*

Derartige Bezeichnungen sind indess bisher nicht üblich. Man war bisher gewöhnt, nur die kernsubstituirten Halogenderivate in ihren Namen als

[1] Blau, Monatsh. 7, 621 (1886). [2] Weber u. Wolff, Ber. 18, 335 (1885).
[3] Vgl. Kekulé, Ann. 137, 188 (1866).



Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe zu charakterisiren, verstand also z. B. unter Chlortoluolen (o-, m- und p-) meistens nur die Verbindungen $C_6H_4Cl \cdot CH_3$. Die in der Seitenkette halogenirten Verbindungen dagegen, wie $C_6H_5 \cdot CH_2—Cl$, fasste man als Halogenverbindungen von Radicalen auf und benutzte für die einzelnen Radicale Bezeichnungen, die aus den folgenden Beispielen ersichtlich sind:

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$: Benzylchlorid,
$C_6H_5 \cdot CHCl_2$: Benzalchlorid oder Benzylidenchlorid,
$C_6H_5 \cdot CCl_3$: Benzotrichlorid oder Benzenylchlorid,
$C_6H_4(CH_2Br)_2$: Xylylenbromid,
etc.

Von den Chlor- und Bromverbindungen weichen die entsprechenden Jodverbindungen in Bezug auf Bildungsweisen und Verhalten vielfach ab; es empfiehlt sich daher, sie gesondert zu behandeln.

I. Chlor- und Bromderivate.

Bildung. Wenn man Chlor oder Brom im Sonnenlichte auf das Benzol einwirken lässt, so erfolgt Addition unter Bildung von Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$ bezw. Hexabromid $C_6H_6Br_6$ — Verbindungen, welche als Hexamethylenderivate erst später zu besprechen sind.

Eine glatte Substitution von Wasserstoffatomen durch Einwirkung von Chlor[1] oder Brom allein gelingt beim Benzol selbst nicht. Wenn man z. B. Brom auf Benzol behufs Ausführung der Reaction:

$$C_6H_6 + Br_2 = HBr + C_6H_5 \cdot Br$$

im Verhältniss der Moleculargewichte wirken lässt, so geht die Reaction nur so weit, bis etwa 50% Benzol in Monobrombenzol verwandelt sind; selbst nach 20-tägiger Einwirkung bei etwa 30° ist die Bromirung nicht weiter vorgeschritten[2].

Dagegen lässt sich die Substitution durch Chlor oder Brom sehr leicht vollziehen, wenn man kleine Mengen gewisser Substanzen zusetzt, die als „Halogenüberträger" wirken[3]. Man benutzt als solche besonders Jod, Molybdänpentachlorid, Eisen bezw. Eisenchlorid, Zinn bezw. Zinnchlorid, Aluminiumbromid. Wenn man z. B. in Benzol, das mit 10% Eisenchlorid versetzt ist, bis zur Sättigung Chlor einleitet, so gelingt es, die Chlorirung bis zur Bildung des vollständig chlorirten

[1] Vgl. Jungfleisch, Ann. ch. [5] **15**, 201 (1868). — Willgerodt, J. pr. [2] **35**, 391 (1887).

[2] Vgl. Schramm, Ber. **18**, 606 (1885).

[3] H. Müller, Jb. **1862**, 415. — Aronheim, Ber. **8**, 1400 (1875). — Aronheim u. Dietrich, ebenda, 1401. — Gustavson, Ber. **10**, 971 (1877). — Page, Ann. **225**, 199 (1884). — Scheuffelen, Ann. **231**, 152 (1885). — Willgerodt, J. pr. [2] **34**, 264 (1886); **35**, 391 (1887). — Pétricou, Bull. [3] **3**, 189 (1890). — Istrati u. Pétricou, Bull. [3] **5**, 165 (1891).

Benzols C_6Cl_6 zu treiben; durch Einleiten von Benzoldampf in überschüssiges, mit Aluminiumbromid versetztes Brom erhält man schon bei 0° Perbrombenzol C_6Br_6; vgl. ferner als Beispiele für die Anwendung von Halogenüberträgern die S. 123—124 angegebenen Darstellungsmethoden. Die Wirkung der Halogenüberträger beruht vielleicht darauf, dass sie mit der zu halogenirenden Substanz eine additionelle Verbindung eingehen, die der substituirenden Einwirkung des Halogens leichter zugänglich ist und nach derselben den Halogenüberträger wieder abspaltet.

Wenn man auf die Homologen des Benzols Chlor oder Brom in Gegenwart von Halogenüberträgern wirken lässt[1], so erfolgt ebenfalls schon bei niederer Temperatur sehr leicht Substitution, und zwar erstreckt sich dieselbe nur auf die Wasserstoffatome des Kerns; aus Toluol entsteht so z. B. Ortho- und Para-Bromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_3$. Auch wirkt Brom für sich schon in der Kälte auf manche Homologe sehr energisch ein und bewirkt Substitution in diesem Sinne, vorausgesetzt, dass die Einwirkung im Finstern geschieht[2]. Die Homologen des Benzols sind also leichter bromirbar, als das Benzol selbst — ein specieller Fall der häufig zu Tage tretenden Erscheinung, dass die Gegenwart von Substituenten den Eintritt andersartiger Substituenten in den Benzolkern erleichtert.

Ganz anders aber verläuft die Substitution, wenn man Chlor oder Brom ohne Gegenwart von Halogenüberträgern bei Siedehitze auf die Benzolhomologen wirken lässt[3]; die Halogenatome treten dann in die Seitenkette[4]; so entstehen aus Toluol durch Chloriren bei Siedetemperatur nach einander Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$.

Eine eigenthümliche Verschiedenheit ist neuerdings für das Verhalten von Propylbenzol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und Isopropylbenzol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ bei Chlorirung in der Siedehitze beobachtet worden[5]. Propylbenzol wurde in der Seitenkette, Isopropylbenzol im Kern chlorirt.

Allein auch in der Kälte kann man die Seitenketten zum Angriffspunkt der Halogenirung machen, wenn man im directen Sonnenlicht arbeitet[6]. So wird Toluol auch beim Abkühlen mit eiskaltem Wasser im Sonnenlicht durch Chlor sehr rasch in Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$

---

[1] Vgl. Beilstein u. Geitner, Ann. **139**, 331 (1866). — Schramm, Ber. **18**, 607 (1885). — Seelig, Ann. **237**, 196 (1887). J. pr. [2] **39**, 180 (1889).

[2] Vgl. Fittig u. Jannasch, Ztschr. Chem. **1870**, 162. — Jannasch, Ber. **8**, 356 (1875). — Schramm, Ber. **18**, 607, 1272 (1885); **19**, 212 (1886).

[3] Vgl. Cannizzaro, Ann. ch. [3] **45**, 469 (1885). — Beilstein u. Geitner, Ann. **139**, 332 (1866). — Jackson u. Field, Ber. **13**, 1215 (1880).

[4] Vgl. auch Colson u. Gautier, Ann. ch. [6] **11**, 19 (1887). — Erdmann, Ann. **272**, 150 (1893).

[5] Genvresse, Bull. [3] **9**, 219 (1893).

[6] Schramm, Ber. **18**, 350, 606, 1272 (1885); **19**, 212 (1886). — Vgl. auch Schramm u. Zakrzewski, Monatsh. **8**, 299 (1887).

übergeführt. Aethylbenzol wird von Brom im Licht schon bei 0° in 1^1-Bromoäthylbenzen $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ verwandelt.

Die im Kern halogenirten Verbindungen werden, wenn sie durch directe Substitution nicht erhältlich sind, zuweilen zweckmässig aus den entsprechenden Aminen durch Diazoreactionen gewonnen (vgl. Kap. 20). So kann man zwar Ortho- und Parabromtoluol durch Bromiren von Toluol erhalten; da sich aber Metabromtoluol hierbei nicht bildet, so tauscht man zu seiner Gewinnung im Metatoluidin $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ die Amidgruppe gegen Brom aus.

Auch der Austausch der Hydroxylgruppe in den Phenolen gegen Halogen, der durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bezw. -bromid bewirkt werden kann, dient zuweilen zur Gewinnung von kernsubstituirten Halogenderivaten, z. B.:

$$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH) + PCl_5 = C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) \cdot Cl + POCl_3 + HCl.$$

Allgemeine Charakteristik. Die Halogensubstitutionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe sind theils farblose Flüssigkeiten, die sich mit Wasser nicht mischen, schwerer als Wasser sind und unzersetzt destillirt werden können, theils farblose krystallinische Substanzen, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether mehr oder weniger leicht löslich sind. Während die kernsubstituirten Verbindungen, wie C_6H_5Br etc., einen schwachen und nicht unangenehmen Geruch zeigen, besitzen die in der Seitenkette halogenirten Verbindungen, wie $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ etc., meist einen äusserst stechenden und durchdringenden Geruch und bewirken sehr heftigen Thränenreiz.

Ueber das chemische Verhalten der Halogenderivate ist das Wesentliche schon auf S. 113—114 gesagt.

Man kann auf Grund des dort Mitgetheilten leicht entscheiden, ob die Halogenatome im Kern oder in den Seitenketten haften. Wenn z. B. ein zweifach chlorirtes Toluol $C_7H_6Cl_2$ beim Kochen mit Wasser ein Chloratom unter Bildung von Chlorbenzylalkohol $C_7H_6Cl(OH)$ austauscht, so ergiebt sich daraus, dass ein Chloratom in der Seitenkette, das zweite im Kern haftet, dass es demnach als Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ aufzufassen ist.

Für denselben Zweck kann man sich auch der Oxydation bedienen. Chlortoluole $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ liefern durch Oxydation Chlorbenzoësäuren $C_6H_4Cl \cdot CO_2H$, Benzylchlorid $C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ dagegen die Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ selbst, Chlorbenzylchloride $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ Monochlorbenzoësäuren $C_6H_4Cl \cdot CO_2H$, Dichlortoluole $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$ dagegen Dichlorbenzoësäuren $C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ etc.

Wenn man hochhalogenirte Derivate der Benzolhomologen weiter zu halogeniren versucht, so beobachtet man häufig eine Abspaltung der Seitenketten[1]; so erhält man z. B. bei durchgreifender Chlorirung von Toluol Tetra-, Penta- bezw. Hexachlorbenzol.

---

[1] Vgl. Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **150**, 309 (1869); **152**, 247 (1869). — Tawildarow, Ann. **150**, 312 (1869).

Eigenthümliche Vorgänge, welche an die Uebertragung der Seitenketten bei den Homologen des Benzols (S. 97—98, 106) erinnern, sind bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid[1] oder von concentrirter Schwefelsäure[2] auf manche Halogenderivate beobachtet. So erhält man beim Erhitzen von Monobrombenzol mit Aluminiumchlorid über 100° Benzol und Dibrombenzole. Monobromdurol liefert bei längerer Berührung mit kalter concentrirter Schwefelsäure Durol und Dibromdurol, Monochlordurol dagegen durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei 60° unter Uebertragung der Methylgruppen Chlorpseudocumol und Chlorpentamethylbenzol. Kalte, schwach rauchende Schwefelsäure führt das feste, symmetrische Brompseudocumol in Sulfosäuren eines isomeren Brompseudocumols über:

$$2\ C_6H_2Br(CH_3)_3 + 2\,H_2SO_4 = C_6(SO_3H)Br(CH_3)_4 + C_6H(SO_3H)Br_2(CH_3)_3 \ \ldots$$

2 [Br, CH_3, CH_3, CH_3-Benzolring] + $2\,H_2SO_4$ = [CH_3, Br, CH_3, CH_3, SO_3H-Benzolring] + [CH_3, Br, CH_3, CH_3, SO_3H-Benzolring] + $2\,H_2O$.

Einzelne Glieder.

A. Chlorderivate.

Monochlorbenzol[3] C_6H_5Cl *(Chlorbenzen)* ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, erstarrt in fester Kohlensäure, schmilzt bei −44·9°, siedet bei 132° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·106 (bez. auf Wasser von 4°). — **Pentachlorbenzol**[4] C_6HCl_5 *(Pentachlorbenzen)* hat eine Zeit lang in theoretischer Beziehung Interesse erweckt, da behauptet wurde, dass es in zwei isomeren Modificationen existirte; die dahingehenden Angaben, welche mit der Benzoltheorie unvereinbar waren, wurden indess von Ladenburg als irrthümlich nachgewiesen; das Pentachlorbenzol bildet farblose, feine Nadeln, riecht bei gewöhnlicher Temperatur schwach, beim Erwärmen heftig, schmilzt bei 85°, siedet bei 275—277°, ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, in heissem Weingeist reichlich löslich. — **Hexachlorbenzol**[5]

[1] v. Dumreicher, Ber. **15**, 1866 (1882). — Leroy, Bull. **48**, 211 (1887).

[2] Herzig, Monatsh. **2**, 192 (1881). — O. Jacobsen, Ber. **20**, 2837 (1887); **21**, 2824 (1888); **22**, 1580 (1889). — E. Koch, Ber. **23**, 2319 (1890). — Töhl, Ber. **25**, 1526, 1527 (1892). — Töhl u. Eckel, Ber. **26**, 1102 (1893).

[3] Gerhard u. Laurent, Ann. **75**, 79 (1850). — Dubois, Ztschr. Chem. **1866**, 705. — Jungfleisch, Ann. ch. [4] **15**, 212, 246 (1868). — Adrieenz, Ber. **6**, 443 (1873). — E. B. Schmidt, Ber. **11**, 1173 (1878). — R. Schiff, Ann. **220**, 98 (1882). — Seubert, Ber. **22**, 2522, 2524 (1889). — Feitler, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 68 (1889). — Young, Journ. Soc. **55**, 486 (1889). — Haase, Ber. **26**, 1053 (1893). — Jahn u. G. Möller, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 387 (1894).

[4] Jungfleisch, Ann. ch. [4] **15**, 283 (1868). — Otto u. Ostrop, Ann. **141**, 106 (1866). — Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **152**, 247 (1869). — Otto, Ann. **154**, 182 (1869). — Ladenburg, Ann. **172**, 333 (1874). — Istrati, Bull. **48**, 36 (1887).

[5] Regnault, Ann. **30**, 350 (1839). — H. Müller, Ztschr. Chem. **1864**, 40. — Basset, Ztschr. Chem. **1867**, 732. — Berthelot u. Jungfleisch, Ann. ch. [4] **15**, 330 (1868). Ann. Suppl. **7**, 255 (1870). — Jungfleisch, Ann. ch. [4] **15**, 287 (1868). — Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **150**, 309 (1869). — F. Krafft, Ber. **9**, 1085 (1876).

(JULIN's Chlorkohlenstoff, Perchlorbenzol, *Hexachlorbenzen*) entsteht nicht nur durch erschöpfende Chlorirung des Benzols selbst, sondern aus vielen complicirteren aromatischen Kohlenwasserstoffen — Diphenylmethan, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren (dagen nicht aus Diphenyl) — bei durchgreifender, durch Erhitzen mit Chlorjod bis 350° zu Ende geführter Chlorirung, andererseits aber auch bei gleicher Behandlung gewisser Fettkörper, z. B. Hexyljodid (vgl. Bd. I, S. 129 u. 557), ferner beim Durchleiten von Chloroform, Perchloräthylen etc. durch glühende Röhren. Es bildet glänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei 229°, siedet bei 326°, ist selbst in siedendem Alkohol schwer löslich und liefert durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure Perchlorchinon $C_6Cl_4O_2$ (vgl. Chloranil).

Unter den Chlorderivaten des Toluols sind die in der Methylgruppe chlorirten Verbindungen — **Benzylchlorid** $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, **Benzalchlorid** $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und **Benzotrichlorid** $C_6H_5 \cdot CCl_3$ — von hervorragender Wichtigkeit. Man führt die Chlorirung des unter Rückfluss siedenden Toluols (vgl. S. 116) behufs Gewinnung dieser Verbindungen im fabrikmässigen Massstab aus[1], da sie bei der technischen Herstellung des Benzaldehyds und der Benzoësäure gebraucht werden; das Toluol befindet sich dabei in Glasballons, welche mit Kühlschlangen verbunden sind und durch ein Chlorcalciumbad geheizt werden; bei Laboratoriums-Operationen kann man den Fortgang der Chlorirung durch Ermittelung der Gewichtszunahme des zu chlorirenden Toluols controlliren, wobei natürlich sorgfältige Condensation der Dämpfe Bedingung ist. Das Benzylchlorid wird in der Farbstofftechnik wie im Laboratorium sehr häufig seiner Reactionsfähigkeit wegen (vgl. S. 114) zur Einführung des Restes $C_6H_5—CH_2—$ — d. h. also als „Benzylirungsmittel“ — verwendet.

Benzylchlorid[2] $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ *(Chloromethylbenzen)* ist eine farblose Flüssigkeit von sehr heftigem Geruch, erstarrt bei sehr niederer Temperatur, schmilzt bei −48°, siedet bei 178° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·113. Durch längeres Kochen mit viel Wasser wird es in Benzylalkohol, durch Kochen mit einer Lösung von Bleinitrat, wobei die Salpetersäure des Bleinitrats oxydirend wirkt, in Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ übergeführt. Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer liefert es durch Chlorentziehung Dibenzyl $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat ($N_2H_4 . H_2O$) durch Chlorwasserstoffentziehung reichliche Mengen von Stilben

— RUOFF, ebenda, 1483. — REISSERT, Ber. **23**, 2245 (1890). — ISTRATI, Bull. [3] **3**, 184 (1890). — GRAEBE, Ann. **263**, 30 (1891). — ZINCKE u. v. D. LINDE, Ber. **26**, 318 (1893). — BESSON, Compt. rend. **116**, 102 (1893).

[1] Ueber Prüfung der technischen Präparate vgl. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. I, S. 228—230 (Braunschweig 1886).

[2] CANNIZZARO, Ann. **88**, 130 (1853). Ann. ch. [3] **45**, 469 (1855). — LIMPRICHT, Ann. **139**, 307 (1866). — BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. **139**, 337 (1866). — NIEDERIST, Ann. **196**, 353 (1878). — SCHRAMM, Ber. **18**, 608 (1885); **26**, 1706 (1893). — ONUFROWICZ, Ber. **17**, 836 (1884). — R. SCHIFF, Ann. **220**, 99 (1883). Ber. **19**, 563 (1886). — ANSCHÜTZ u. EMERY, Ber. **20**, 1390 (1887). — v. ROTHENBURG, Ber. **26**, 867 (1893). — HAASE, Ber. **26**, 1053 (1893). — JAHN u. MÖLLER, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 387 (1894).

Tabelle Nr. 48.

Summarische Formel	Gebräuchlicher Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
C_6H_5Br	Brombenzol [1—12.20.23.26.91.92.95]	*Brombenzen*	C_6H_5Br	−31·1°	157°	1·491 (20°/4°)
$C_6H_4Br_2$	Orthodibrombenzol [13—18]	*1.2-Dibrombenzen*	$C_6H_4Br_2$	− 1°	224°	2·003 (0°)
„	Metadibrombenzol [1.14.17—19]	*1.3-Dibrombenzen*	$C_6H_4Br_2$	+1—2°	220°	1·955 (19°)
„	Paradibrombenzol [1.5.13.14.20—22.24.25.92.93]	*1.4-Dibrombenzen*	$C_6H_4Br_2$	+ 87°	219°	1·841 (89°)
$C_6H_3Br_3$	Benachb. Tribrombenzol [14]	*1.2.3-Tribrombenzen*	$C_6H_3Br_3$	+ 87°	—	—
„	Unsymm. Tribrombenzol [1.14.19.21.22.27.28]	*1.2.4-Tribrombenzen*	$C_6H_3Br_3$	+ 44°	275—276°	—
„	Symm. Tribrombenzol [5.14.18.29.92]	*1.3.5-Tribrombenzen*	$C_6H_3Br_3$	+120°	278°	—
C_6Br_6	Perbrombenzol [30—33.92]	*Hexabrombenzen*	C_6Br_6	Oberhalb 310°	—	—
C_7H_7Br	Orthobromtoluol [8.9.10.12.34—39.43.94]	*Methyl-1-Brom-2-benzen*	$C_6H_4Br \cdot CH_3$	−25·9°	181°	1·422 (20°/4°)
„	Metabromtoluol [8.10.12.35.40]	*Methyl-1-Brom-3-benzen*	$C_6H_4Br \cdot CH_3$	−39·8°	184°	1·410 („)
„	Parabromtoluol [8.10.12.37.41—44.94]	*Methyl-1-Brom-4-benzen*	$C_6H_4Br \cdot CH_3$	+28·2°	185°	1·392 („)
„	Benzylbromid [7.45—47]	*Bromomethylbenzen*	$C_6H_5 \cdot CH_2Br$	flüssig	198—199°	1·438 (22°/0°)
$C_7H_6Br_2$	Parabrombenzylbromid [48—50]	*Bromomethyl-1-Brom-4-benzen*	$C_6H_4Br \cdot CH_2Br$	+61°	—	—
C_8H_9Br	Brom-Paraxylol [51—54]	*Dimethyl-1.4-Brom-2-benzen*	$C_6H_3Br(CH_3)_2$	+ 9°	206°	—
„	Orthoxylylbromid [53.55.61]	*Methyl-1-Bromomethyl-2-benzen*	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$	+21°	216—217°	1·381 (23°)
„	Metaxylylbromid [53.55.56.61]	*Methyl-1-Bromomethyl-3-benzen*	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$	flüssig	185° (340 mm)	1·371 (23°)
„	Paraxylylbromid [53.55]	*Methyl-1-Bromomethyl-4-benzen*	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$	+35·5°	218—220°	—
$C_8H_8Br_2$	Dibrommetaxylol [57.58.59]	*Dimethyl-1.3-Dibrom-4.6-benzen*	$C_6H_2Br_2(CH_3)_2$	72°	255—256°	—
„	Dibromparaxylol [24.53.54.59]	*Dimethyl-1.4-Dibrom-2.5-benzen*	$C_6H_2Br_2(CH_3)_2$	75·5°	261°	—
„	Orthoxylylenbromid [53.55.60.61]	*Di-bromomethyl-1.2-benzen*	$C_6H_4(CH_2Br)_2$	94·9°	—	—
„	Metaxylylenbromid [53.55.61]	*Di-bromomethyl-1.3-benzen*	$C_6H_4(CH_2Br)_2$	77°	—	—
„	Paraxylylenbromid [53.55.61.96]	*Di-bromomethyl-1.4-benzen*	$C_6H_4(CH_2Br)_2$	143·5°	—	—
„	Styrolbromid [62—69]	*Dibromo-1¹.1²-Aethylbenzen*	$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$	74—75°	140° (15 mm)	—
$C_8H_6Br_4$	Tetrabromparaxylol [54]	*Dimethyl-1.4-tetrabrom-2.3.5.6-benzen*	$C_6Br_4(CH_3)_2$	253°	ca. 355°	—

Summarische Formel	Gebräuchlicher Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$C_8H_6Br_4$	**Paraxylenylbromid** [70]	*Tetrabromo-1¹.1¹.4¹.4¹-Dimethyl-1.4-benzen*	$C_6H_4(CHBr_2)_2$	169°	—	—
$C_9H_{11}Br$	**Parabromcumol** [71—73]	*Methoäthyl-1-Brom-4-benzen*	$C_6H_4Br \cdot CH(CH_3)_2$	flüssig	216°	1·301(15°/15°)
$C_9H_{10}Br_2$	Dibrompseudocumol [74.75]	*Trimethyl-1.2.4-Dibrom-5.6-benzen*	$C_6HBr_2(CH_3)_3$	+ 64°	293—294°	—
„	Dibrommesitylen [74.76.80]	*Trimethyl-1.3.5-Dibrom-2.4-benzen*	$C_6HBr_2(CH_3)_3$	64°	276—278°	—
$C_9H_9Br_3$	Tribromhemellithol [78]	*Trimethyl-1.2.3-Tribrom-4.5.6-benzen*	$C_6Br_3(CH_3)_3$	245°	—	—
„	Tribrompseudocumol [74.75.77.79]	*Trimethyl-1.2.4-Tribrom-3.5.6-benzen*	$C_6Br_3(CH_3)_3$	233°	—	—
„	Tribrommesitylen [80]	*Trimethyl-1.3.5-Tribrom-2.4.6-benzen*	$C_6Br_3(CH_3)_3$	224°	—	—
$C_{10}H_{13}Br$	Bromprehnitol [81]	*Tetramethyl-1.2.3.4-Brom-5-benzen*	$C_6HBr(CH_3)_4$	30°	265°	—
„	Bromdurol [82.83]	*Tetramethyl-1.2.4.5-Brom-3-benzen*	$C_6HBr(CH_3)_4$	61°	262—263°	—
$C_{10}H_{12}Br_2$	Dibromprehnitol [84]	*Tetramethyl-1.2.3.4-Dibrom-5.6-benzen*	$C_6Br_2(CH_3)_4$	210°	—	—
„	Dibromisodurol [86.87.97]	*Tetramethyl-1.2.3.5-Dibrom-4.6-benzen*	$C_6Br_2(CH_3)_4$	199°	—	—
„	Dibromdurol [82.85.88]	*Tetramethyl-1.2.4.5-Dibrom-3.6-benzen*	$C_6Br_2(CH_3)_4$	203°	317°	—
$C_{11}H_{15}Br$	Brompentamethylbenzol [88]	*Pentamethyl-1.2.3.4.5-Brom-6-benzen*	$C_6Br(CH_3)_5$	160·5°	288—290°	—
$C_{12}H_{12}Br_6$	Hexabromhexamethylbenzol [88.89]	*Hexa-bromomethyl-benzen*	$C_6(CH_2Br)_6$	255°	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{25}Br$	Brompentaäthylbenzol [90]	*Pentaäthyl-1.2.3.4.5-Brom-6-benzen*	$C_6Br(C_2H_5)_5$	+ 47·5°	ca. 315°	—

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. — **Benzalchlorid**[1] $C_6H_5\cdot CHCl_2$ (Benzylidenchlorid, *Dichloro-methylbenzen*) ist ebenfalls flüssig, besitzt bei 16° das spec. Gew. 1·295 und siedet bei 204°; durch gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, durch zwölfstündiges Erhitzen mit der gleichen Menge Kupfer im Wasserbade in Stilbenchlorid $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_5$ verwandelt. — **Benzotrichlorid**[2] $C_6H_5\cdot CCl_3$ (Phenylchloroform, *Trichloro-methylbenzen*) erstarrt bei sehr niederer Temperatur, schmilzt bei $-22\cdot5°$, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1·380 und siedet bei 213—214°; beim Erhitzen mit Wasser auf 150° liefert es Benzoësäure, bei mehrstündigem Erhitzen mit der gleichen Quantität Kupfer auf 100° Tolantetrachlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$.

B. Bromderivate.

Die Bromderivate — namentlich die im Kern substituirten — sind in der Regel aus den Kohlenwasserstoffen bequemer darstellbar, als die Chlorderivate, und häufig sehr krystallisationsfähig. Man benutzt sie daher auch oft als Charakterisirungsmittel für die einzelnen Benzolkohlenwasserstoffe. In der Tabelle Nr. 48 auf S. 120—121 ist eine grössere Anzahl von Bromderivaten zusammengestellt. Von den Xylolderivaten an aufwärts sind dabei nur solche Verbindungen berücksichtigt, welche durch directe Bromirung aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten werden können. Aus Benzol entsteht durch directe Dibromirung in überwiegender Menge Paradibrombenzol (vgl. S. 124), durch directe Tribromirung 1.2.4-Tribrombenzol; Toluol liefert bei der Kernbromirung Ortho- und Parabromtoluol.

Citate zu der Tabelle Nr. 48 auf S. 120—121. [1] Leroy, Bull. **48**, 211 (1887). — [2] Levy u. Jedlicka, Ann. **249**, 84 (1888). — [3] Feitler, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 66 (1889). — [4] Young, Journ. Soc. **55**, 486 (1889). — [5] Blau, Monatsh. **7**, 621 (1886). — [6] Adrieenz, Ber. **6**, 444 (1873). — [7] Schramm, Ber. **18**, 606 (1885). — [8] Michaelis u. Gräff, Ber. **8**, 922 (1875). — [9] Schiff, Ber. **19**, 564 (1886). — [10] Seubert, Ber. **22**, 2519 (1889). — [11] Weger, Ann. **221**, 71 (1883). — [12] Haase, Ber. **26**, 1052 (1893). — [13] Riese, Ann. **164**, 162, 176 (1872). — [14] Körner, Jb. **1875**, 303, 308. — [15] Hosaeus, Monatsh. **14**, 323 (1893). — [16] V. Meyer, Ber. **7**, 1560 (1874). — [17] F. Schiff, Monatsh. **11**, 329 (1890). — [18] V. Meyer u. Stüber, Ann. **165**, 169, 173, 177 (1872). — [19] Wurster, Ann. **176**, 145 (1875). — [20] Couper, Ann. **104**, 225 (1857). — [21] Mayer, Ann. **137**, 221 (1865). — [22] Griess, Jb. **1866**, 454. — [23] Fittig, Ann. **121**, 361 (1861). — [24] Jannasch, Ber. **10**, 1355 (1877). — [25] R. Schiff, Ann. **223**, 263 (1884). — [26] Riche, Ann. **121**, 359 (1861). — [27] Wurster, Ber. **6**, 1490 (1873). — [28] Wroblewsky, Ber. **7**, 1061 (1874). — [29] Baessmann, Ann. **191**, 206 (1878). — [30] Scheuffelen, Ann. **231**, 189 (1885). — [31] Gessner, Wahl, Ber. **9**, 1505 (1876). — [32] Wahl, Ruoff, Ber. **10**, 403, 1234 (1877). — [33] Gustavson, Ber. **10**, 971 (1877). — [34] Hübner u. Jannasch,

[1] Cahours, Ann. **70**, 39 (1849). — Beilstein, Ann. **116**, 336 (1860). — Limpricht, Ann. **139**, 317 (1866). — Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **146**, 322 (1868). — Oppenheim, Ber. **2**, 213 (1869). — Kempff, J. pr. [2] **1**, 412 (1870). — Hübner u. Bente, Ber. **6**, 804 (1873). — Onufrowicz, Ber. **17**, 835 (1884). — Schramm, Ber. **18**, 608 (1885). — Schiff, Ber. **19**, 563 (1886). — Loth u. A. Michaelis, Ber. **27**, 2548 (1894).

[2] Schischkow u. Rosing, Compt. rend. **46**, 367 (1858). — Limpricht, Ann. **134**, 55 (1864); **135**, 80 (1865); **139**, 323 (1866). — Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **146**, 330 (1868). — Onufrowicz, Ber. **17**, 833 (1884). — Schramm, Ber. **18**, 608 (1885). — Haase, Ber. **26**, 1053 (1893).

Ann. **170**, 117 (1873). — [35] WROBLEWSKY, Ann. **168**, 147 (1873). — [36] REYMAN, Jb. **1876**, 391. — [37] MILLER, Journ. Soc. **61**, 1023 (1892). — [38] LONGUININE, Ber. **4**, 517 (1871). — [39] ZINCKE, Ber. **7**, 1502 (1874). — [40] GRETE, Ann. **177**, 231 (1875). — [41] GLINZER u. FITTIG, Ann. **136**, 301 (1865). — [42] MICHAELIS u. GENZKEN, Ann. **242**, 165 (1887). — [43] HÜBNER u. POST, Ann. **169**, 1 (1873). — [44] HÜBNER u. WALLACH, Ann. **154**, 293 (1869). — [45] KEKULÉ, Ann. **137**, 190 (1866). — [46] BEILSTEIN, Ann. **143**, 369 (1867) — [47] LAUTH u. GRIMAUX, Bull. **7**, 108 (1867). — [48] SEPEK, Monatsh. **11**, 429 (1890). — [49] SCHRAMM, Ber. **17**, 2922 (1884); **18**, 350 (1885). — [50] JACKSON, Ber. **9**, 931 (1876). — [51] JANNASCH, Ann. **171**, 82 (1874). — [52] FITTIG u. JANNASCH, Ann. **151**, 283 (1869). — [53] SCHRAMM, Ber. **18**, 1276 (1885). — [54] O. JACOBSEN, Ber. **17**, 2379 (1884); **18**, 356 (1885). — [55] RADZISZEWSKI u. WISPEK, Ber. **15**, 1743 (1882); **18**, 1279 (1885). — [56] POPPE, Ber. **23**, 109 (1890). — [57] FITTIG u. BIEBER, Ann. **156**, 236 (1870). — [58] KELBE u. STEIN, Ber. **19**, 2138 (1886). — [59] FITTIG, AHRENS u. MATHEIDES, Ann. **147**, 25 (1868). — [60] PERKIN, Journ. Soc. **53**, 5 (1888). — [61] COLSON, Ann. ch. [6] **6**, 104 (1885). Bull. **46**, 2 (1886). — [62] FRIEDEL u. BALSOHN, Bull. **35**, 55 (1881). — [63] ANSCHÜTZ, Ann. **235**, 328 (1886). — [64] BLYTH u. A. W. HOFMANN, Ann. **53**, 306 (1845). — [65] v. MILLER, Ber. **11**, 1451 (1878). — [66] RADZISZEWSKI, Ber. **6**, 493 (1873). — [67] GLASER, Ann. **154**, 154 (1870). — [68] FITTIG u. ERDMANN, Ann. **216**, 194 (1883). — [69] ZINCKE, Ann. **216**, 288 (1883). — [70] HÖNIG, Monatsh. **9**, 1150 (1888). — [71] MEUSEL, Ztschr. Chem. **1867**, 322. — [72] R. MEYER, J. pr. [2] **34**, 93 (1886). — [73] O. JACOBSEN, Ber. **12**, 430 (1879). — [74] SCHRAMM, Ber. **19**, 212 (1886). — [75] O. JACOBSEN, Ber. **19**, 1218 (1886). — [76] JANNASCH u. SÜSSENGUTH, Ann. **215**, 247 (1882). — [77] FITTIG, KÖBRICH u. JILKE, Ann. **145**, 139 (1868). — [78] O. JACOBSEN, Ber. **19**, 2517 (1886). — [79] FITTIG u. LAUBINGER, Ann. **151**, 267 (1869). — [80] FITTIG u. STORER, Ann. **147**, 10 (1867). — [81] TÖHL, Ber. **25**, 1526 (1892). — [82] O. JACOBSEN, Ber. **20**, 2837 (1887). — [83] JANNASCH u. GISSMANN, Ann. **216**, 210 (1882). — [84] O. JACOBSEN, Ber. **19**, 1213 (1886). — [85] JANNASCH u. FITTIG, Ztschr. Chem. **1870**, 162. — [86] JANNASCH, Ber. **8**, 356 (1875). — [87] O. JACOBSEN, Ber. **15**, 1853 (1882). — [88] FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. ch. [6] **1**, 468, 473, 515 (1884). — [89] A. W. HOFMANN, Ber. **13**, 1732 (1880). — [90] O. JACOBSEN, Ber. **21**, 2815 (1888). — [91] HAND, Ann. **256**, 266 (1889); vgl. FITTICA, Ber. **19**, 2634 (1886); **23**, 1398 (1890). — [92] HERZIG, Monatsh. **2**, 192 (1881). — [93] MILLS, Philosoph. Magaz. [5] **14**, 4 (1882). — [94] JANNASCH, Nachrichten von d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. u. d. Georg-August-Universität zu Göttingen **1883**, 381. — [95] JAHN u. G. MÖLLER, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 386 (1894). — [96] ALLAIN LE CANU, Compt. rend. **118**, 534 (1894). — [97] JANNASCH, Gesammelte chem. Forschungen (Göttingen 1888), S. 29 Anm.

Unter diesen Bromderivaten mögen nur die einfachsten — Brombenzol und Dibrombenzol, deren Darstellungsweisen unten folgen, — hervorgehoben werden. Es sei ferner daran erinnert, dass die Constitution der isomeren Dibrombenzole und Tribrombenzole bei KÖRNER's Untersuchungen über die Ortsbestimmung der Benzolderivate festgestellt wurde (vgl. S. 69—70).

Darstellung von Monobrombenzol: Man bringt in einen Rundkolben, der vermittelst einer Asbestschnur-Dichtung mit einem weiten Kühlrohr verbunden ist, 50 g Benzol und 1 g dünnen Eisendraht in kleinen Stücken, kühlt dann von aussen mit Wasser und giesst allmählich (in Portionen von ca. 10 ccm) durch das Kühlrohr 40 ccm Brom hinzu; darauf erhitzt man auf dem Drahtnetz mit einer kleinen leuchtenden Flamme zum gelinden Sieden, bis im Kühlrohr keine Bromdämpfe mehr auftreten (etwa 2 St.). Das Reactionsprodukt wird nun mit Wasser und Natronlauge

gewaschen, darauf mit Wasserdampf so lange destillirt, bis das Destillat im Kühler zu erstarren beginnt (Dibrombenzol); das übergegangene farblose Oel wird mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Darstellung von Paradibrombenzol: Man versetzt 50 g Benzol mit 5 g Jod und giebt allmählich 220 g Brom hinzu, wäscht das Reactionsprodukt mit Natronlauge und heissem Wasser, presst die wieder erstarrte Masse zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt aus Alkohol um.

Bromderivate des Styrols[1]: *Bromo-1¹-Aethenylbenzen* $C_6H_5 \cdot CBr:CH_2$ entsteht aus Styroldibromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ durch Abspaltung von Bromwasserstoff, ist flüssig, siedet unter 75 mm Druck bei 150—160°, riecht scharf und liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$. — *Bromo-1²-Aethenylbenzen* $C_6H_5 \cdot CH:CHBr$ entsteht beim Kochen von Zimmtsäurebromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ mit Wasser, erstarrt in der Kälte, schmilzt bei +7°, siedet nicht ganz unzersetzt bei 219—221°, riecht hyacinthenähnlich und liefert beim Erhitzen mit Wasser Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

II. Jodderivate.

A. Jodsubstitutionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe.

Die Substitution von Wasserstoffatomen durch Jod gelingt, wenn man Jod auf die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von solchen Stoffen wirken lässt, welche auf den durch die Substitution in Freiheit gesetzten Jodwasserstoff einwirken. So kann man Benzol in Jodbenzol verwandeln, indem man es mit Jod und Jodsäure[2] oder mit Jod und concentrirter Schwefelsäure[3] oder mit Jod und Eisenchlorid[4] erhitzt:

$$3C_6H_6 + 3J_2 + FeCl_3 = 3C_6H_5J + 3HCl + FeJ_2 + J.$$

Homologe des Benzols werden durch Einwirkung von Jod in Gegenwart von trockenem Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur jodirt[5].

Zur Darstellung der kernsubstituirten Jodderivate geht man indess zweckmässiger von den entsprechenden Aminen aus, führt dieselben in Diazoverbindungen über und zersetzt letztere durch Kochen mit Jodkaliumlösung; vgl. die Darstellung von Jodbenzol C_6H_5J aus Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$, Kap. 20.

In den Seitenketten substituirte Jodderivate, wie $C_6H_5 \cdot CH_2J$, gewinnt man zweckmässig durch Umsetzung der entsprechenden Chlorderivate mit Jodkalium.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid oder von concentrirter Schwefelsäure auf die kernsubstituirten Jodderivate erfolgt leicht Ueber-

---

[1] Glaser, Ann. **154**, 155, 168 (1870). — Fittig, Ann. **195**, 141 (1879). — Friedel u. Balsohn, Bull. **32**, 613 (1879). — Zincke, Ann. **216**, 290 (1883). — Liebermann, Ber. **27**, 204 (1894). — v. Hoessle, J. pr. [2] **49**, 406 (1894).

[2] Kekulé, Ann. **137**, 161 (1866).

[3] Neumann, Ann. **241**, 84 (1887). — Istrati, Bull. [3] **5**, 158 (1891).

[4] L. Meyer u. Schwalb, Ann. **231**, 195 (1885).

[5] Vgl. Töhl, Ber. **25**, 1522 (1892).



tragung der Jodatome[1] (vgl. S. 118). So erhält man aus Jodbenzol durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 80° neben viel freiem Jod Benzol und Dijodbenzol, aus Jodmesitylen durch 48-stündige Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Kälte Trijodmesitylen und Mesitylensulfosäure.

Die Jodatome werden unter der Einwirkung mancher Agentien ziemlich leicht aus dem Benzolkern eliminirt. Jodbenzol wird z. B. in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam leicht in Benzol übergeführt; auch durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure auf 250° erfolgt diese Reduction[2]. Trijodmesitylen wird durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure in Trinitromesitylen, Mono- und Dijodmesitylen durch Einwirkung von Chlor in Trichlormesitylen übergeführt[3].

Monojodbenzol[4] C_6H_5J *(Jodbenzen)* ist eine farblose Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte, schmilzt bei $-29 \cdot 8°$, siedet bei 188° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·861. — **Para-Dijodbenzol**[5] $C_6H_4J_2$ *(1.4-Dijodbenzen)* bildet Blättchen, schmilzt bei 129·4° und siedet bei 285°. — **Ortho-Jodtoluol**[6,7] $C_6H_4J(CH_3)$ *(Methyl-1-Jod-2-benzen)* ist flüssig, siedet bei 211° (corr.) und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·697. — **Meta-Jodtoluol**[6] $C_6H_4J(CH_3)$ *(Methyl-1-Jod-3-benzen)* ist flüssig, siedet bei 204° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·698. — **Para-Jodtoluol**[8] $C_6H_4J(CH_3)$ *(Methyl-1-Jod-4-benzen)* krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei +35° und siedet bei 211·5°. — **Benzyljodid**[9] $C_6H_5 \cdot CH_2J$ *(Jodomethylbenzen)* wird seiner grösseren Reactionsfähigkeit wegen zuweilen an Stelle von Benzylchlorid als Benzylirungsmittel (vgl. S. 119) benutzt. Zu seiner Darstellung erhitzt man Benzylchlorid mit Jodkalium und Alkohol 20—30 Minuten unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, fällt nach dem Erkalten mit Wasser, trennt das ölige Reactionsprodukt von der wässerigen Salzlösung, lässt es in einer Kältemischung krystallisiren, saugt es darauf von der Mutterlauge ab und krystallisirt es eventuell aus Alkohol um. Benzyljodid krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei +24°, zersetzt sich vollständig beim Sieden, besitzt bei 25° das spec. Gew. 1·733 und wirkt äusserst heftig zu Thränen reizend.

---

[1] Dumreicher, Ber. **15**, 1868 (1882). — Neumann, Ann. **241**, 33 (1887). — Kürzel, Ber. **22**, 1586 (1889). — Hammerich, Ber. **23**, 1634 (1890). — Töhl u. Eckel, Ber. **26**, 1099 (1893). — Töhl u. Bauch, ebenda, 1105.

[2] Vgl. Kekulé, Ann. **137**, 163 (1866).

[3] Töhl u. Eckel, Ber. **26**, 1104 (1893).

[4] Scrugham, Ann. **92**, 318 (1854). — Schützenberger, Jb. **1862**, 251. — Peltzer, Ann. **136**, 198 (1865). — Kekulé, Ann. **137**, 162 (1866). — Griess, Jb. **1866**, 447. — Greene, Compt. rend. **90**, 40 (1880). — R. Schiff, Ber. **19**, 564 (1886). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**, 115 (1887). — Neumann, Ann. **241**, 35 (1887). — Geuther, Ann. **245**, 100 (1888). — Feitler, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 70 (1889). — Young, Journ. Soc. **55**, 486 (1889). — Haase, Ber. **26**, 1053 (1893).

[5] Kekulé, Ztschr. Chem. **1866**, 688 Anm. Ann. **137**, 164 (1866). — Körner, Jb. **1875**, 357. — Neumann, Ann. **241**, 39 (1887). — Shaw, Ber. **26 Ref.**, 58 (1893).

[6] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **158**, 347 (1871).

[7] Kekulé, Ber. **7**, 1007 (1874). — Neumann, Ann. **241**, 58 (1887).

[8] Körner, Ztschr. Chem. **1868**, 327. — Neumann, Ann. **241**, 49 (1887).

[9] Lieben, Jb. **1869**, 425. — van Renesse, Ber. **9**, 1454 (1876). — V. Meyer, Ber. **10**, 311 Anm. (1877). — Kumpff, Ann. **224**, 126 (1884).

B. Jodderivate der Benzolkohlenwasserstoffe, in welchen das Jod mehrwerthig fungirt[1].

Neuere Beobachtungen haben gezeigt, dass die im Benzolkern gebundenen Jodatome die Fähigkeit besitzen, leicht in den Zustand höherer Werthigkeit überzugehen. Durch diesen Valenzwechsel des Jods wird die Existenz eigenartiger Verbindungsklassen bedingt, deren aliphatische Vertreter bisher nicht bekannt sind.

Jodidchloride, wie $C_6H_5 \cdot JCl_2$, — von WILLGERODT 1886 entdeckt — entstehen leicht aus den Jodsubstitutionsprodukten der Benzolkohlenwasserstoffe, wenn man in ihre Chloroformlösung Chlor einleitet. Es sind gelbe, krystallinische Verbindungen, welche ihr Chlor sehr leicht beim Erwärmen abgeben, aus Jodkaliumlösung Jod frei machen:

$$C_6H_5 \cdot JCl_2 + 2KJ = C_6H_5 \cdot J + 2KCl + 2J$$

und beim Digeriren mit Wasser oder glatter mit Alkalien in Jodosoverbindungen übergehen.

Die derart entstehenden **Jodosoverbindungen** kann man sich aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen abgeleitet denken, indem Wasserstoffatome gegen die einwerthige Gruppe —JO ausgetauscht werden. Nachdem in der Jodosobenzoësäure (s. dort) der erste Repräsentant der Jodosoverbindungen von V. MEYER u. WACHTER entdeckt war, stellte WILLGERODT die einfachsten Vertreter der Gruppe — Jodosobenzol, Jodosotoluole — aus den Jodidchloriden dar. Man gewinnt sie aus den Jodidchloriden am zweckmässigsten durch mehrstündiges Verreiben mit Natronlauge. Es sind amorphe, gelbliche Substanzen (vgl. dagegen bei Jodosobenzoësäure deren Krystallisationsfähigkeit), welche sich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und anderen indifferenten Lösungsmitteln fast gar nicht, in Eisessig und verdünnter Salpetersäure unter Salzbildung (vgl. S. 127) auflösen und beim Erhitzen sich zersetzen; diese Eigenschaften machen eine Moleculargewichtsbestimmung auf physikalischem Wege unmöglich und lassen die Vermuthung nicht ungerechtfertigt erscheinen, dass die Jodosokohlenwasserstoffe im freien Zustand ein höheres Moleculargewicht, als den einfachen Formeln $C_6H_5 \cdot JO$ etc. entspricht, haben möchten. Beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren zersetzen sich die Jodosokohlenwasserstoffe in einfache Jodderivate und Jodoverbindungen, z. B.:

$$2C_6H_5 \cdot JO = C_6H_5 \cdot J + C_6H_5 \cdot JO_2;$$

da die entsprechenden Jodoverbindungen (vgl. S. 127) bei höherer Temperatur explodiren, so tritt auch bei weiterem Erhitzen der Jodoso-

[1] WILLGERODT, J. pr. [2] **33**, 154 (1886); **49**, 466 (1894). Ber. **25**, 3494 (1892); **26**, 357, 1307, 1532, 1802, 1947 (1893); **27**, 590, 1790, 1826, 1903 (1894). — V. MEYER u. WACHTER, Ber. **25**, 2632 (1892). — R. OTTO, Ber. **26**, 305 (1893). — ASKENASY u. V. MEYER, Ber. **26**, 1354 (1893). — V. MEYER, Ber. **26**, 2118 (1893). — TÖHL, Ber. **26**, 2949 (1893). — HARTMANN u. V. MEYER, Ber. **27**, 426, 502, 1592 (1894).

verbindungen Explosion ein. Jodosoverbindungen geben bei Behandlung mit angesäuerter Jodkaliumlösung ihren Sauerstoff unter Abscheidung der äquivalenten Jodmenge ab:

$$C_6H_5 \cdot JO + 2KJ + 2CH_3 \cdot CO \cdot OH = C_6H_5 \cdot J + 2CH_3 \cdot CO \cdot OK + H_2O + J_2$$

— eine völlig glatte und zur Analyse der Jodosoverbindungen verwerthbare Reaction. — Höchst merkwürdig erscheint der Umstand, dass die Jodosogruppe sich als basisch erweist. Die Jodosoverbindungen besitzen basischen Charakter und bilden gut krystallisirbare Salze mit zwei Säureäquivalenten, welche sich von hypothetischen Hydroxyden, wie $C_6H_5 \cdot J(OH)_2$, ableiten, z. B. $C_6H_5 \cdot J(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Die Jodidchloride können demnach auch als salzsaure Salze der Jodosoverbindungen aufgefasst werden.

Jodosobenzol $C_6H_5 \cdot JO$ ist ein amorphes gelbliches Pulver, wirkt auf Anilin explosionsartig ein und geht beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure in das Sulfat des Phenyl-jodphenyl-jodoniumhydroxyds $(C_6H_5)(C_6H_4J) \cdot J(OH)$ (vgl. S. 129) über. Essigsaures Jodosobenzol $C_6H_5J(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ krystallisirt aus Eisessig in grossen, farblosen Prismen und schmilzt bei 156—157°; das Nitrat $C_6H_5J(O \cdot NO_2)_2$ bildet monokline gelbe Tafeln.

Jodokohlenwasserstoffe — Verbindungen, welche das einwerthige Radical $—JO_2$ in den Benzolkern eingeführt enthalten, — entstehen aus den Jodosokohlenwasserstoffen durch Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Wasser, auch schon durch längeres Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, indem die eine Hälfte der Jodosoverbindung auf Kosten der anderen oxydirt wird (vgl. S. 126). Im Gegensatz zu den entsprechenden Jodosoverbindungen sind die Jodokohlenwasserstoffe krystallisirbar. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Explosion. Sie besitzen nicht basischen Charakter, ähneln vielmehr den Superoxyden. So liefert Jodobenzol mit Salzsäure unter Chlorentwickelung Phenyljodidchlorid (salzsaures Jodosobenzol):

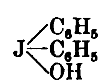
$$C_6H_5 \cdot JO_2 + 4HCl = C_6H_5 \cdot JCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

und verwandelt sich in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung in Jodbenzol. Auf angesäuerte Jodkaliumlösung wirken die Jodoverbindungen glatt ein, indem sie ihren Sauerstoff abgeben und die äquivalente Jodmenge in Freiheit setzen:

$$C_6H_5 \cdot JO_2 + 4KJ + 4CH_3 \cdot CO \cdot OH = C_6H_5J + 4CH_3 \cdot CO \cdot OK + 2H_2O + 2J_2.$$

Jodobenzol $C_6H_5 \cdot JO_2$ krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Eisessig in weissen Nadeln, explodirt bei 236—237° und ist fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — **Para-Jodotoluol** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$ bildet atlasglänzende Lamellen und explodirt mit schwachem Knall bei 228°.

Jodoniumverbindungen. Mit diesem Namen bezeichnen Hartmann u. Victor Meyer eine Gruppe von Substanzen, als deren einfachster aromatischer Repräsentant die Verbindung:



anzusehen ist. Es sind also Verbindungen, deren Molecül an ein Jodatom zwei aromatische Reste gelagert enthält, während die dritte Valenz des Jodatoms in den Jodoniumbasen an die Hydroxylgruppe, in den Jodoniumsalzen an einen Säurerest gebunden ist. Die Jodoniumbasen sind in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Körper, welche in ihrem Verhalten sowie demjenigen ihrer Salze eine auffallende Aehnlichkeit mit den Derivaten des Silbers, Bleies, namentlich aber des Thalliums zeigen. Sie entstehen durch Zersetzung der Jodoso- und Jodo-Kohlenwasserstoffe unter verschiedenen Bedingungen. Ein besonders glatter Process besteht in der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol; die Reaction verläuft unter Abspaltung von Jodsäure:

$$C_6H_5\cdot JO + JO_2\cdot C_6H_5 + AgOH = C_6H_5\cdot J\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + AgJO_3,$$

und man erhält eine wässerige Lösung, aus welcher Jodkalium das jodwasserstoffsaure Salz der entstandenen Base — das **Diphenyljodoniumjodid** $(C_6H_5)_2\overset{III}{J}\cdot\overset{I}{J}$ — als krystallinischen Niederschlag ausfällt, der in heissem Alkohol recht schwer löslich ist und daraus in langen, wenig gelbstichigen Nadeln krystallisirt; dieses Jodid — seiner Zusammensetzung nach ein Polymeres des Jodbenzols — zersetzt sich beim Erhitzen fast quantitativ in Jodbenzol:

$$C_{12}H_{10}J_2 = 2C_6H_5\cdot J$$

— ein Vorgang, welcher dem Zerfall von quaternären Ammoniumjodiden in tertiäre Amine und Halogenalkyle (vgl. Bd. I, S. 245) analog erscheint. Durch Verreiben des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man eine wässerige Lösung, welche die freie Base — Diphenyljodoniumhydroxyd $J\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ - C_6H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix}$ — enthält, stark alkalisch reagirt, die Lösungen von Schwermetallen fällt, sich unter theilweiser Zersetzung concentriren lässt und von Natriumamalgam in der Kälte theilweise zu Benzol und Jodwasserstoffsäure reducirt wird, während ein anderer Theil sich mit der derart gebildeten Jodwasserstoffsäure als unlösliches Jodid niederschlägt:

$$2(C_6H_5)_2J(OH) + 4H = (C_6H_5)_2J\cdot J + 2C_6H_6 + 2H_2O.$$

Aus der Basenlösung kann man durch Neutralisation mit Säuren andere Salze darstellen, wie $(C_6H_5)_2J\cdot Cl$, $(C_6H_5)_2J\cdot NO_3$ etc., welche zum Theil sehr schön krystallisiren und vielfach an die Salze der Schwermetalle, namentlich des Thalliums, erinnern; so ist das Carbonat und Nitrat in Wasser leicht löslich, dagegen fallen Chlorid und Bromid als weisse krystallinische Niederschläge, Dichromat als feurig orangefarbener Nieder-

schlag aus. Fällt man die Lösung der freien Base mit gelbem Schwefelammonium, so entsteht ein dicker orangerother Niederschlag, welcher frisch gefälltem Schwefelantimon täuschend ähnlich ist, bei Zimmertemperatur aber sehr rasch unter Bildung von Jodbenzol und Phenyltrisulfid $C_6H_5 \cdot S_3 \cdot C_6H_5$ zersetzt wird und demnach grösstentheils aus dem Trisulfid $(C_6H_5)_2J \cdot S \cdot S \cdot S \cdot J(C_6H_5)_2$ besteht; fällt man die Basenlösung mit Natriummonosulfid, so entsteht ein gelber Niederschlag des einfachen Sulfids $[(C_6H_5)_2J]_2S$, welcher sich ebenfalls schon bei Zimmertemperatur zersetzt und dabei Jodbenzol und Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ liefert:

$$(C_6H_5)_2Js = C_6H_5J + C_6H_5s \left(s = \frac{S}{2} = 16\right).$$

Ausser dieser einfachsten Jodoniumbase und einigen analogen Basen ist noch das **Phenyl-Jodphenyl-Jodoniumhydroxyd** $\begin{matrix} C_6H_5 \\ J \cdot C_6H_4 \end{matrix} \!\!> J \cdot OH$ untersucht; sein Sulfat entsteht durch Lösen von Jodosobenzol in concentrirter Schwefelsäure:

$$C_6H_5 \cdot JO + H_2O = C_6H_5 \cdot J(OH)_2,$$

$$C_6H_5 \cdot J(OH)_2 + C_6H_5 \cdot JO = C_6H_5 \cdot J\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ C_6H_4 \cdot J \end{matrix} + H_2O + O$$

— ein Vorgang, dessen Beobachtung die Entdeckung der Jodoniumverbindungen herbeiführte; der nach obiger Gleichung austretende Sauerstoff entwickelt sich nicht als solcher, sondern wird zur Oxydation eines kleinen Theils der Substanz verbraucht. Das Jodid $(C_6H_5)(J \cdot C_6H_4)J \cdot J$ ist ein gelber flockiger Niederschlag, schmilzt bei 144° und zersetzt sich dabei in Mono- und Dijodbenzol:

$$C_{12}H_9J_3 = C_6H_5J + C_6H_4J_2.$$

Durch die Existenz dieser höchst eigenthümlichen Basen und Salze, welche an die Sulfonium-[1], Ammonium-, Arsonium-Verbindungen etc. erinnern, wird gezeigt, dass ein Complex, welcher aus einem Jodatom und zwei Phenylresten — also aus Bestandtheilen, welche sonst negativ wirken, — zusammengesetzt ist, stark basische Eigenschaften besitzt; aus dem Gesammtverhalten der Jodoniumverbindungen muss geschlossen werden, dass der Complex:

$$-J\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

oder allgemeiner:

$$-J\!\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}$$

(wo R und R_1 aromatische Radicale bedeuten) die Function eines dem Thallium ähnlichen Metalles besitzt.

[1] Um die Analogie mit den Ammoniumbasen zum Ausdruck zu bringen, soll man nach HARTMANN u. V. MEYER (Ber. 27, 505 Anm.) die ältere Bezeichnung „Sulfinbasen“ (vgl. Bd. I, S. 217) in „Sulfoniumbasen“ umändern.

Diese Erwägung führte zu dem Versuch, das Diphenyljodoniumchlorid auch auf sein physiologisches Verhalten zu untersuchen (GOTTLIEB), wobei sich zeigte, dass dasselbe in der That einerseits den Thalliumverbindungen ähnlich wirkt, andererseits auch an das Verhalten der Ammoniumbasen gegenüber dem thierischen Organismus erinnert. Das chemische Verhalten dieser Substanz gelangt also auch in ihrem physiologischen Wirken in gewissem Umfange zum Ausdruck.

Eine analoge Umwandlung des chemischen Charakters, wie sie das Schwefelatom durch die Bindung von drei Alkylresten erleidet, wird demnach bei dem Jodatom durch den Hinzutritt zweier aromatischer Reste bewirkt. Diese Wirkung der aromatischen Reste auf das Jodatom erscheint höchst überraschend, da zur Bildung von Sulfonium- und Ammonium-Verbindungen die aromatischen Radicale sich im Gegensatz zu den Alkylresten gerade als ungeeignet erwiesen haben.

III. Fluorderivate[1].

Die Fluorderivate der Benzolkohlenwasserstoffe können leicht aus den entsprechenden Aminen gewonnen werden, indem man diese diazotirt und mit Piperidin $C_5H_{10}:NH$ zu Diazopiperididen combinirt:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot Cl + C_5H_{10}:NH = C_6H_5\cdot N:N\cdot N:C_5H_{10} + HCl$$

und darauf die Diazopiperidide durch Uebergiessen mit concentrirter Flusssäure zerlegt:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot N:C_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + C_5H_{10}:NH.HFl.$$

Es sind farblose, flüssige oder krystallinische Substanzen, welche nicht erheblich höher als die Stammkohlenwasserstoffe sieden.

Fluorbenzol $C_6H_5\cdot Fl$ *(Fluorbenzen)* erstarrt in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, siedet bei 85°, besitzt bei 20°/4° das spec. Gew. 1·024, riecht benzolähnlich und wird von Natrium unter Bildung von Diphenyl leicht entfluorirt. — **Para-Difluorbenzol** $C_6H_4Fl_2$ *(1.4-Difluorbenzen)* siedet bei 87—89°; spec. Gew. ca. 1·11. — **Fluorpseudocumol** $C_6H_2Fl(CH_3)_3$ *(Trimethyl-1.2.4-Fluor-5-benzen)* schmilzt bei +26° und siedet bei 172°.

Zwölftes Kapitel.

Schwefelsäure-, Schwefligsäure- und Thioschwefelsäure-Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Sulfosäuren, Sulfinsäuren, Thiosulfosäuren, Sulfone.)

I. Sulfosäuren.

Während aus den aliphatischen Kohlenwasserstoffen [illegible]säuren (vgl. Bd. I, S. 222) nicht direct durch Behandlung mit Schwefelsäure erhältlich sind, gehört die Fähigkeit, sich direct durch concentrirte oder

[1] PATERNÒ u. OLIVERI, Ber. **17c**, 109 (1884). — WALLACH, Ann. **235**, 255 (1886). — WALLACH u. HEUSLER, Ann. **243**, 219 (1888). — YOUNG, Journ. Soc. **55**, 486 (1889). — TÖHL, Ber. **25**, 1524 (1892). — TÖHL u. MÜLLER, Ber. **26**, 1108 (1893).

rauchende Schwefelsäure im Kerne „sulfuriren“ zu lassen, zu den hervorstechendsten Eigenthümlichkeiten der aromatischen Verbindungen überhaupt (vgl. S. 42) und damit auch der Benzolkohlenwasserstoffe.

Man führt die Sulfurirung gewöhnlich aus[1], indem man die Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit sieden lässt, oder mit rauchender Schwefelsäure kürzere Zeit bei gelinder Wärme digerirt. Nachdem man die Reactionsmasse in viel Wasser eingetragen hat, erhält man, da die freien Sulfosäuren leicht löslich sind, in jedem Falle eine wässerige Lösung, welche neben der überschüssig angewendeten Schwefelsäure die Sulfosäure enthält. Zur Trennung stumpft man diese saure Lösung mit dem Carbonat eines Metalloxydes ab, dessen Sulfat unlöslich, dessen sulfosaures Salz aber löslich ist; man bedient sich für diesen Zweck des Calcium-, Barium- oder Bleicarbonats; durch den Zusatz eines dieser Carbonate wird die Schwefelsäure als entsprechendes Sulfat niedergeschlagen, während die nun von dem Sulfat filtrirte Lösung das Calcium-, Barium- oder Bleisalz der Sulfosäure enthält, das nach genügendem Einengen der Lösung durch Krystallisation rein erhalten wird. Durch doppelte Umsetzungen kann man daraus andere Salze — z. B. durch Umsetzung mit Soda oder Natriumsulfat das Natriumsalz —, durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure (oder aus den Bleisalzen auch durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff) eine reine Lösung der freien Sulfosäure gewinnen. Auch kann man in vielen Fällen aus der wässerigen Lösung des rohen Sulfurirungsgemisches die Natriumsalze direct in guter Ausbeute und in annähernd reiner Form durch Eintragen von fein pulverisirtem Kochsalz bis zur Sättigung abscheiden[2]. Zuweilen sind die freien Sulfosäuren selbst in verdünnter Schwefelsäure einigermassen schwer löslich, so dass sie bei vorsichtigem Zusatz von Wasser zu der ursprünglichen schwefelsauren Lösung sich krystallisirt abscheiden[3].

Wie die Kohlenwasserstoffe selbst, so können auch ihre Halogenderivate etc. leicht in Sulfosäuren verwandelt werden; auf die schon S. 118, 124—125 erwähnten, häufig zu beobachtenden Uebertragungserscheinungen sei hier nochmals hingewiesen. Wenn man mehrfach halogenirte Benzolkohlenwasserstoffe mit stark rauchender Schwefelsäure sulfurirt, so erhält man in erheblicher Ausbeute Sulfosäure-Anhydride[4], wie $(C_6H_3Br_2 \cdot SO_2)_2O$, — Verbindungen, deren halogenfreie Analoga[5] auf diesem Wege nicht entstehen; es sind dies mikrokrystallinische Substanzen, welche in Wasser

---

[1] Speciellere Angaben über Sulfurirungen vgl. in LASSAR-COHN's Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 2. Aufl. (Hamburg u. Leipzig 1893), S. 466 ff.

[2] Vgl. GATTERMANN, Ber. **24**, 2121 (1891). Vgl. auch JACOBSEN u. SCHNAPAUFF, Ber. **18**, 2841 (1885).

[3] Vgl.: JACOBSEN, Ann. **184**, 199 (1877). Ber. **10**, 1009 (1877); **11**, 1059 (1878); **15**, 1853 (1882); **19**, 1214 (1886). — SEMPOTOWSKI, Ber. **22**, 2663 (1889). — STAHL, Ber. **23**, 989 (1890). — UHLHORN, ebenda, 3142. — LANGE, Ber. **25c**, 57 (1892).

[4] ROSENBERG, Ber. **19**, 652 (1886). — ARMSTRONG, Ber. **25c**, 752 (1892).

[5] Vgl. ABRAHALL, Journ. Soc. **49**, 692 (1886). — Vgl. auch HÜBNER, Ann. **223**, 238 (1884).

unlöslich, auch in heissem Aether, Alkohol und Benzol kaum löslich sind, durch kochendes Wasser sehr schwer, durch kochende Alkalien leichter in die entsprechenden Sulfosäuren bezw. ihre Salze übergeführt werden.

Zuweilen kann Schwefelsäurechlorhydrin[1] SO_3HCl mit Vortheil als Sulfurirungsmittel benutzt werden; versetzt man das Sulfurirungsgemisch vorsichtig mit Wasser bezw. Eisstückchen, so erhält man in diesem Fall meist, während ein Theil als Sulfosäure in Lösung geht, eine Abscheidung, welche die Sulfosäurechloride neben Sulfonen enthält.

Die aromatischen Sulfosäuren enthalten die Sulfogruppe $—SO_3H$ vermittelst des Schwefelatoms an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns direct gebunden; denn ihre Chloride, wie $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$, können durch Reduction in Thiophenole, wie $C_6H_5 \cdot SH$, verwandelt werden. Die Existenz der unten erwähnten Chloride, Amide etc. beweist, dass in den Molecülen der Sulfosäuren eine Hydroxylgruppe anzunehmen ist. Die einfachste aromatische Sulfosäure erhält demgemäss die Constitutionsformel:

$$C_6H_5—SO_2—OH.$$

Die freien Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind farblose krystallinische Substanzen, die sich in Wasser äusserst leicht lösen; ebenso sind ihre Salze in Wasser meist beträchtlich löslich. Durch die Sulfurirung werden mithin die nicht wasserlöslichen Kohlenwasserstoffe in Derivate übergeführt, die ihnen noch nahe stehen, aber in Wasser leicht löslich sind. Da nun die Sulfurirbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der aromatischen Verbindungen — nicht nur der Kohlenwasserstoffe — ist, da ferner die Sulfosäuren auch anderer Verbindungsklassen entweder an sich oder in Form von Salzen leicht löslich sind, so besitzt man in der Sulfurirung eine allgemeine und sehr einfache Methode, um wasserunlösliche aromatische Verbindungen in wasserlösliche überzuführen. Diese Methode ist in der Farbstofftechnik von grösster praktischer Bedeutung geworden, da sie die Möglichkeit bietet, Farbkörper, die wegen ihrer Unlöslichkeit als Farbstoffe direct nicht verwendet werden können, in Gestalt ihrer leicht löslichen Sulfosäuren auf den Geweben zu fixiren[2].

Die Salze der Sulfosäuren sind meist gut krystallisirbar und häufig durch Krystallform und Krystallwassergehalt leicht zu charakterisiren. Man führt daher diejenigen Benzolkohlenwasserstoffe, welche wegen ihres flüssigen Aggregatzustandes nicht leicht von einander zu unterscheiden sind, zuweilen behufs ihrer Identificirung in die leichter erkennbaren Salze ihrer Sulfosäuren über.

Zu demselben Zweck kann man die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die trockenen Natriumsalze:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot ONa + PCl_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl + NaCl + POCl_3$$

[1] Vgl. Limpricht, Ber. **18**, 2172 (1885). — O. Jacobsen u. Schnapauff, Ber. **18**, 2841 (1885). — Jacobsen, Ber. **20**, 897 (1887). — Errera, Ber. **22c**, 739 (1889). — Töhl, Ber. **25**, 2760 (1892).

[2] Ueber die Bedeutung der Sulfurirungsmethoden für die moderne Farbentechnik vgl. Caro, Ber. **25c**, 1005 (1892).

leicht erhältlichen und häufig gut krystallisirbaren Sulfochloride und besonders die Sulfamide — farblose, aus Wasser oder Weingeist krystallisirbare Substanzen, welche durch Umsetzung der Chloride mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + 2NH_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2 + NH_4Cl$$

entstehen, — benutzen.

Das Benzolsulfochlorid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ reagirt auch sehr leicht und glatt in Gegenwart von Kalilauge auf primäre und secundäre Amine, dagegen nicht auf tertiäre Amine. Aus primären Aminen entstehen Sulfamide, wie $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, welche in Alkalien leicht löslich sind; secundäre Amine dagegen liefern Sulfamide, wie $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, die in Kalilauge nicht löslich sind. Man kann dies Verhalten zum Nachweis und zur Trennung primärer, secundärer und tertiärer Basen benutzen[1].

Durch Umsetzung der Sulfochloride mit Alkoholen erhält man leicht die Sulfosäureester[2], wie $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, welche im Vacuum unzersetzt destillirt werden können; diese Ester zersetzen sich beim Erwärmen mit Alkoholen — analog den Alkylschwefelsäuren — unter Bildung von freier Sulfosäure und Alkyläthern; man kann in Folge dieses eigenthümlichen Verhaltens daher die freien Sulfosäuren analog der Schwefelsäure für den Aetherbildungsprocess (vgl. Bd. I, S. 191) benutzen:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$$

etc.

Auf manche Oxime wirken Sulfochloride desgleichen unter Bildung von Estern ein[3] (vgl. Bd. I, S. 415).

Auch die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime[4] ist untersucht.

Wenn nach Obigem die Sulfosäuren in Gestalt ihrer Salze und Derivate häufig als Charakterisirungsmittel für Kohlenwasserstoffe etc. Verwendung finden, so erlangen sie grössere Wichtigkeit noch durch die Umsetzungen, bei welchen sie die Sulfogruppe gegen andere Gruppen austauschen.

Unter den Reactionen dieser Art steht in erster Reihe die Verwandlung der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Alkalien: die Sulfogruppe wird als schwefligsaures Salz abgespalten, und an ihre Stelle tritt die Hydroxylgruppe; z. B.:

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KOH = C_6H_5 \cdot OH + K_2SO_3$$
$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3.$$

Diese Reaction, welche 1867 gleichzeitig von Wurtz, Kekulé und Dusart entdeckt wurde[5], bietet mithin einen bequemen Weg von den

[1] Vgl. Hinsberg, Ber. **23**, 2963 (1890).

[2] Krafft u. Roos, Ber. **25**, 2255 (1892); **26**, 2823; **26 Ref.**, 653 (1893). — Krafft, Ber. **26**, 2829 (1893).

[3] Wege, Ber. **24**, 3538 (1891).

[4] Tiemann u. Pinnow, Ber. **24**, 4162, 4167 (1891). — Pinnow, Ber. **26**, 604 (1893).

[5] Wurtz, Compt. rend. **64**, 749 (1867). — Kekulé, ebenda, 752. — Dusart, ebenda, 859.

aromatischen Kohlenwasserstoffen zu ihren Hydroxylderivaten — den Phenolen.

Abgesehen von der Bedeutung, die sie für den wissenschaftlichen Ausbau der Phenolklasse besitzt, stellt sie für mehrere praktisch verwendete Phenole die bequemste Gewinnungsmethode dar (vgl. Resorcin, Naphtole, Alizarin); sie wird daher in allergrösstem Massstabe technisch ausgeführt[1]. Für „Ortsbestimmungen" (vgl. S. 72) dagegen darf sie nicht verwendet werden, da in manchen Fällen Umlagerungen beobachtet sind; so entsteht das Meta-Dioxybenzol (Resorcin) nicht nur aus der Meta-, sondern auch aus der Para-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze.

Schmilzt man die Alkalisalze der Sulfosäuren mit Cyankalium, so erhält man Nitrile:

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KCN = C_6H_5 \cdot CN + K_2SO_3,$$

welche zu den entsprechenden Carbonsäuren wie $C_6H_5 \cdot CO_2H$ verseift werden können. Auch kann man die Sulfosäuren direct in Carbonsäuren durch Schmelzen mit Natriumformiat $H \cdot CO_2Na$ verwandeln. Bei diesen Reactionen sind Umlagerungen nicht beobachtet; man kann sie daher zur Bestimmung der Stellung der Sulfogruppe benutzen und erhält z. B. aus Meta-Benzoldisulfosäure Isophtalsäure, aus Para-Benzoldisulfosäure Terephtalsäure.

Die Mittel, welche den Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff — d. h. die Abspaltung der Sulfogruppe unter Regenerirung der Kohlenwasserstoffe — ermöglichen, sind schon S. 99—100 angeführt; daselbst wurde auch angedeutet, dass diese Reaction für die Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen zuweilen präparative Bedeutung erlangt.

Auch bei der Behandlung mit starker Salpetersäure spalten manche Sulfosäuren leicht ihre Sulfogruppe ab, um sie gegen die Nitrogruppe auszutauschen[2]; so erhält man z. B. beim Nitriren von Mesitylensulfosäure Dinitromesitylen. Besonders leicht erfolgt diese Verdrängung der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe bei den Phenolsulfosäuren (vgl. dort). Beim Bromiren von Sulfosäuren beobachtet man ebenfalls unter gewissen Bedingungen Verdrängung der Sulfogruppen durch Brom[3].

Indem man die Sulfochloride mit Phosphorpentachlorid erhitzt, kann man die Sulfogruppe gegen Chlor austauschen[4]. Durch Erhitzen der sulfosauren Alkalisalze mit Natriumamid gelingt der Austausch gegen die Amidgruppe[5].

Die Tabelle Nr. 49 auf S. 135 enthält eine Anzahl von Sulfosäuren zusammengestellt, welche durch directe Sulfurirung der Kohlenwasser-

---

[1] Vgl. Caro, Ber. **25** c, 1008 (1892). [2] Vgl. Noelting, Ber. **25**, 785 (1892).

[3] Kelbe, Ber. **15**, 39 (1882). — Kelbe u. Pathe, Ber. **19**, 1547 (1886). — Kelbe u. Koschnitzky, ebenda, 1730. — Kelbe u. Stein, ebenda, 2137. — Baur, Ber. **27**, 1619 (1894).

[4] Vgl. Barbaglia u. Kekulé, Ber. **5**, 876 (1872).

[5] Jackson u. Wing, Ber. **19**, 902 (1886).

Tabelle Nr. 49.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Stellung der		Schmelzpunkt des	
			Alkylreste	Sulfogruppen	Chlorids	Amids
$C_6H_5(SO_3H)$	Benzolsulfosäure[1]	*Benzensulfosäure*	—	1	+14·5°	150°
$C_6H_4(SO_3H)_2$	Meta-Benzoldisulfosäure[2—9]	*Benzendisulfosäure*	—	1.3	63°	229°
„	Para- „ [5—7]	„	—	1.4	131°	—
$C_6H_3(SO_3H)_3$	Benzoltrisulfosäure[10.11]	*Benzentrisulfosäure*	—	1.3.5	184°	306°
$C_7H_7(SO_3H)$	Ortho-toluolsulfosäure[12—21.25]	*Methylbenzensulfosäure*	1	2	flüssig	153°
„	Para- „ [14.15.17—20.22—25.65]	„	1	4	+69°	136°
$C_8H_9(SO_3H)$	Ortho-xylolsulfosäure[26.27.66]	*Dimethylbenzensulfosäure*	1.2	4	51—52°	144°
„	Meta- „ [26—28]	„	1.3	2	flüssig	95—96°
„	„ „ [26—28]	„	1.3	4	+34°	137°
„	Para- „ [26.27.29]	„	1.4	2	24—26°	147°
„	Aethylbenzol-sulfosäure[28.30]	*Aethylbenzensulfosäure*	1	4	—	109°
$C_9H_{11}(SO_3H)$	Hemellithol- „ [31.32]	*Trimethylbenzensulfosäure*	1.2.3	5	—	196°
„	Pseudocumol- „ [28.33—38]	„	1.2.4	5	61°	176°
„	Mesitylen- „ [28.39.40.64]	„	1.3.5	2	57°	142°
„	Cumol- „ [42—44]	*Methoäthyl-benzensulfosäure*	1	2(?)	flüssig	94°
„	„ „ [39.41—45]	„ „	1	4	—	112°
$C_{10}H_{13}(SO_3H)$	Prehnitol- „ [46]	*Tetramethyl-benzensulfosäure*	1.2.3.4	5	—	187°
„	Isodurol- „ [31.36.47]	„ „	1.2.3.5	4	—	142° (?)
„	Durol- „ [46.48.49]	„ „	1.2.4.5	3	99°	155°
„	Cymol- „ [50—60.63]	*Methyl-Methoäthyl-benzensulfosäure*	1.4	2	—	115·5°
„	„ „ [55—57.61]	„ „ „	1.4	3	—	151°
$C_{11}H_{15}(SO_3H)$	Pentamethylbenzolsulfosäure[62]	*Pentamethyl-benzensulfosäure*	1.2.3.4.5	6	82°	186°

stoffe erhalten werden, und giebt die Stellung ihrer Sulfogruppen, sowie die Schmelzpunkte ihrer Chloride und Amide an. Bei der Verarbeitung des Benzols auf Disulfosäuren durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bildet sich als Hauptprodukt die Meta-Säure, die Para-Säure daneben nur in geringem Betrage. Die Benzoltrisulfosäure kann durch Erhitzen von m-benzoldisulfosaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen werden, wobei die Bildung von saurem Kaliumsulfat die Sulfurirung unterstützt. — Toluol liefert bei der Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure die Ortho- und die Para-Sulfosäure, Brombenzol die Para-Brombenzolsulfosäure.

Citate zu der Tabelle Nr. 49 auf S. 135. [1] Vgl. die Citate auf S. 137—138. — [2] Heinzelmann, Ann. **188**, 157 (1877). — [3] Pazschke, J. pr. [2] **2**, 418 (1870). — [4] Barth u. Senhofer, Ber. **8**, 1477 (1875). — [5] V. Meyer u. Michler, Ber. **8**, 672 (1875). — [6] Egli, Ber. **8**, 817 (1875). — [7] Koerner u. Monselise, Ber. **9**, 583 (1876). — [8] Garrick, Ztschr. Chem. **1869**, 550. — [9] Zenani, Ber. **23c**, 155 (1890). — [10] Senhofer, Ann. **174**, 243 (1874). — [11] Jackson u. Wing, Ber. **19**, 898 (1886). — [12] Terry, Ann. **169**, 27 (1871). — [13] Jenssen, Ann. **172**, 236 (1874). — [14] Fittig u. Ramsay, Ann. **168**, 245 (1873). — [15] Engelhard u. Latschinow, Ztschr. Chem. **1869**, 617. — [16] Fahlberg, Ber. **12**, 1048 (1879). — [17] Lange, Ber. **25c**, 57 (1892). — [18] Claesson u. Wallin, Ber. **12**, 1848 (1879). — [19] Müller, Ber. **12**, 1348 (1879). — [20] Wolkow, Ztschr. Chem. **1870**, 321. — [21] Fahlberg u. List, Ber. **21**, 242 (1888). — [22] Krafft u. Roos, Ber. **25**, 2259 (1892). — [23] Chrustschow, Ber. **7**, 1165 (1874). — [24] Remsen, Ber. **8**, 1412 (1875). — [25] Vallin, Ber. **19**, 2953 (1886). — [26] O. Jacobsen, Ber. **10**, 1009 (1877). — [27] O. Jacobsen, Ber. **11**, 17 (1878). — [28] Jacobsen, Ann. **184**, 179 (1876). — [29] Fittig u. Glinzer, Ann. **136**, 305 (1865). — [30] Sempotowski, Ber. **22**, 2662 (1889). — [31] Jacobsen, Ber. **15**, 1853 (1882). — [32] Jacobsen, Ber. **19**, 2517 (1886). — [33] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 77, 82, 86 (1887). — [34] Fittig u. Ernst, Ann. **139**, 188 (1866). — [35] Loeb u. Nernst, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 957 (1888). — [36] Kelbe u. Pathe, Ber. **19**, 1546 (1886). — [37] Reuter, Ber. **11**, 29 (1878). — [38] Radloff, Ber. **11**, 32 (1878). — [39] Jacobsen, Ann. **146**, 85 (1867). — [40] Holtmeyer, Ztschr. Chem. **1867**, 686. — [41] Gerhard u. Cahours, Ann. **38**, 92 (1841). — [42] Claus u. Tonn, Ber. **18**, 1239 (1885). — [43] Spica, Ber. **12**, 2367 (1879). — [44] v. d. Becke, Ber. **23**, 3194 (1890). — [45] R. Meyer u. Baur, Ann. **219**, 299 (1883). — [46] O. Jacobsen, Ber. **19**, 1209 (1886). — [47] Bielefeldt u. Jannasch, Ann. **198**, 381 (1879). — [48] Markownikow, Ann. **234**, 99 (1886). — [49] Jacobsen u. Schnapauff, Ber. **18**, 2841 (1885). — [50] Beilstein u. Kupffer, Ann. **170**, 287 (1873). — [51] Sieveking, Ann. **106**, 260 (1858). — [52] Paternò, Jb. **1878**, 856. — [53] Kraut, Ann. **192**, 225 (1878). — [54] O. Jacobsen, Ber. **11**, 1059 (1878). — [55] Claus u. Cratz, Ber. **13**, 901 (1880). — [56] Spica, Ber. **14**, 652 (1881). — [57] Claus, Ber. **14**, 2139 (1881). — [58] R. Meyer u. Baur, Ann. **220**, 7 (1883). — [59] Berger, Ber. **10**, 976 (1877). — [60] Kelbe, Ber. **19**, 1969 (1886). — [61] Remsen u. Day, Ber. **16**, 2511 (1883). — [62] O. Jacobsen, Ber. **20**, 896 (1887). — [63] Widman, Ber. **24**, 451 (1891). — [64] Rose, Ann. **164**, 53 (1872). — [65] Jaworsky, Ztschr. Chem. **1865**, 221. — [66] Moody, Ber. **27 Ref.**, 591 (1894).

In solchen Fällen, wo durch Sulfurirung neben einander isomere Sulfosäuren entstehen, beobachtet man häufig, dass das Mengenverhältniss der Isomeren von den Sulfurirungsbedingungen sehr abhängig ist, dass z. B. die eine Säure vorwiegend bei niederer Temperatur, die andere bei höherer Temperatur gebildet wird[1]. Auch lässt sich zuweilen con-

[1] Vgl. z. B. Claus, Ber. **14**, 2142 (1881). — Claus u. Tonn, Ber. **18**, 1239 (1885).

statiren, dass gewisse Sulfosäuren durch Digestion mit Schwefelsäure — also unter den Bedingungen, die bei der Sulfurirung herrschen, — in isomere Sulfosäure übergehen[1]. Näheres über solche Verhältnisse vgl. bei Phenolsulfosäuren und Naphtalinsulfosäuren.

Sulfosäuren von solcher Substituentenstellung, welche durch directe Sulfurirung der Kohlenwasserstoffe nicht oder nur in kleiner Menge gebildet werden, stellt man auf Umwegen dar. So erhält man z. B. die Metatoluolsulfosäure, indem man von einem Para-Substitutionsprodukt des Toluols — dem Toluidin — ausgeht, dieses sulfurirt, wobei nun die Sulfogruppe die sonst mit Vorliebe aufgesuchte Parastellung zur Methylgruppe nicht mehr besetzen kann, und in der so entstandenen Toluidinsulfosäure die Amidgruppe vermittelst der Diazoreaction endlich eliminirt:

CH_3 / NH_2 ⟶ CH_3 / $-SO_3H$ / NH_2 ⟶ CH_3 / $-SO_3H$.

Benzolsulfosäure[2] $C_6H_5 \cdot SO_3H$ krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung über Schwefelsäure in farblosen, grossen, wasserhaltigen Tafeln, ist sehr zerfliesslich und schmilzt wasserfrei bei 50—51°. Ihr Bariumsalz $(C_6H_5 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol wenig löslich. — Der **Aethylester**[3] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ ist eine farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit, siedet unter 15 mm Druck bei 156°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·235 und ist in Wasser nur sehr wenig löslich. — Das **Chlorid**[4,5] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ ist eine ölige, penetrant riechende Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte zu grossen compacten Krystallen, schmilzt dann erst bei +14·5°, siedet unter 10 mm Druck bei 120° und besitzt bei 23° das spec. Gew. 1·378. Es ist in Wasser nicht löslich und wird kaum davon angegriffen; mit Alkoholen reagirt es in der Kälte allmählich unter Esterbildung, mit Ammoniak (bezw. Aminen) dagegen sehr leicht unter Bildung von Amiden. — Das **Amid**[5,6] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen,

[1] Vgl. auch Moody, Ber. **27 Ref.**, 591 (1894).

[2] Mitscherlich, Pogg. **31**, 283, 634 (1834). — Freund, Ann. **120**, 80 (1861). — Stenhouse, Ann. **140**, 285 (1866); **149**, 247 (1868). — Michael u. Adair, Ber. **10**, 585 (1877). — Hübner, Ann. **223**, 240 (1884). — Egli, Ber. **18**, 575 (1885). — Norton u. Westenhoff, Ber. **21c**, 519 (1888). — Norton u. Schmidt, ebenda, 520. — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 76, 82, 84, 86 (1887). — Walden, ebenda, 531. — Loeb u. Nernst, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 957 (1888).

[3] Schiller u. Otto, Ber. **9**, 1638 (1876). — Hübner, Ann. **223**, 235 (1884). — Krafft u. Roos, Ber. **25**, 2255 (1892).

[4] Otto, Ztschr. Chem. **1866**, 106. Ann. **136**, 157 (1865); **145**, 321 (1867). Ber. **26**, 2051 (1893). — Wallach, Ann. **214**, 219 (1882). — Krafft u. Roos, Ber. **25**, 2257 (1892).

[5] Gerhard u. Chancel, Compt. rend. **35**, 690 (1852).

[6] Gerhard u. Chiozza, Ann. **87**, 299 (1853). — Stenhouse, Ann. **140**, 294 (1866). — Otto u. Ostrop, Ann. **141**, 374 (1866). — Ador u. V. Meyer, Ann. **159**, 11 (1871). — Limpricht u. Hybbeneth, Ann. **221**, 206 (1883). — Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. **6**, 373 (1887). — Schotten u. Schlömann, Ber. **24**, 3694 (1891). — Magnus-Levy, Ber. **26**, 2148 (1893). — Hinsberg, Ber. **27**, 598 (1894).

schmilzt bei 150° und ist leicht löslich in Alkohol und Aether; 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0·43 Theile. — Das **Nitroamid**[1] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$ entsteht aus dem Amid durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte, krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen Tafeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht löslich, wird aus der wässerigen Lösung durch starke Mineralsäuren als krystallinische Masse gefällt und schmeckt stark sauer; durch Erhitzen zersetzt es sich schon bei etwa 100° unter stürmischer Entwickelung von Stickoxydul und Hinterlassung von Benzolsulfosäure; es besitzt stark saure Eigenschaften und liefert demgemäss beim Neutralisiren mit Kalilauge ein Kaliumsalz $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NK \cdot NO_2$, welches aus heissem Wasser in weissen Prismen krystallisirt, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und bis zu seinem Schmelzpunkt, 275°, ohne Veränderung erhitzt werden kann; durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Eisessig kann es in **Benzolsulfonhydrazid** $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$ verwandelt werden.

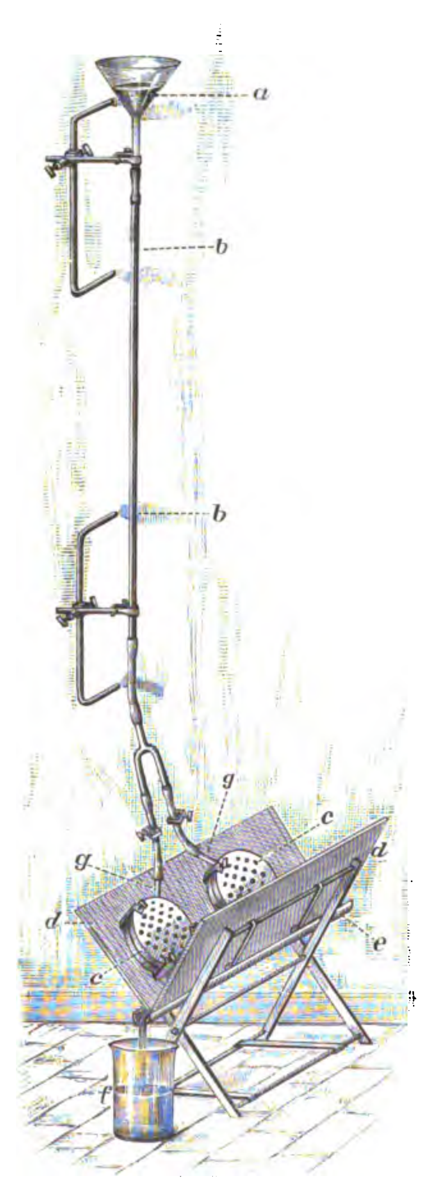


Fig. 58. HEMPEL'sche Filterpresse.

Darstellung von benzolmonosulfosauren Salzen: Behufs Sulfurirung giebt man 40 g Benzol allmählich und unter häufigem Umschütteln zu 150 g rauchender Schwefelsäure von 5—10% Anhydridgehalt, indem man mit dem erneuten Zusatz jedesmal so lange wartet, bis sich die letzte Portion gelöst hat, und durch zeitweilige Kühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über ca. 50° steigt.

Will man nun das Calciumsalz darstellen, so giesst man das erkaltete Sulfurirungsgemisch in etwa 2 Liter Wasser, neutralisirt die wässerige Lösung in der Wärme mit Calciumcarbonat, filtrirt vom Gyps ab und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Zur Filtration der grossen Gypsmengen wendet man hier und in ähnlichen Fällen vortheilhaft die in Fig. 58 abgebildete HEMPEL'sche Filterpresse für Laboratorien[2] an; *a* ist ein Trichter zum Aufgiessen der zu filtrirenden Flüssigkeit, *b* eine Leitung von 2—3 m Länge, durch welche die Flüssigkeit entweder zugleich in die beiden Filtrirkammern *c* oder nur in eine derselben gelangt; diese Filtrirkammern bestehen aus zwei durchlochten Porcellanplatten, die durch einen Gummiring von einander getrennt sind und durch

[1] HINSBERG, Ber. **25**, 1092 (1892); **27**, 600 (1894). [2] Ber. **18**, 1434 (1885).

Schrauben auf denselben festgepresst werden, nachdem man auf jede Platte zuerst ein Stück Leinwand, dann ein Stück Fliesspapier gelegt hat; durch eine Oeffnung des Gummirings wird das Zuleitungsrohr *g* so weit hineingesteckt, dass es etwas über die Mitte der Kammer hineinragt. Bei der Filtration gelangt nun die filtrirte Flüssigkeit zunächst auf die Glasplatten *d*, dann in die Rinne *e* und fliesst aus letzterer — anfänglich in continuirlichem Strahle, später langsamer, — in das untergestellte Becherglas *f* ab, während in der Filtrirkammer ein mehr oder weniger dichter Kuchen des Niederschlags zurückbleibt; letzteren kann man, nachdem man das Zuleitungsrohr *g* etwas zurückgezogen und auf den Trichter *a* die Waschflüssigkeit aufgegossen hat, auswaschen.

Will man das Natriumsalz darstellen, so kann man das Calciumsalz mit Soda umsetzen; bequemer aber gelangt man zu einem annähernd reinen Präparat, indem man das, wie oben, erhaltene Sulfurirungsgemisch tropfenweise unter öfterem Umschütteln und unter Kühlung mit kaltem Wasser in das dreifache Volum gesättigter Kochsalzlösung einträgt; das Natriumsalz, zu dessen Abscheidung nöthigenfalls noch etwas mehr Kochsalzlösung zugefügt wird, saugt man darauf ab, wäscht es mit concentrirter Kochsalzlösung und trocknet es auf einem Thonteller.

Behufs Darstellung von Benzolsulfochlorid extrahirt man das so gewonnene Natriumsalz zur Entfernung einer kleinen Menge Sulfobenzid mit etwas Aether, trocknet darauf 20 g desselben eine halbe Stunde bei 120° und mischt diese Menge mit 35 g Phosphorpentachlorid; die beim Umschütteln lebhaft eintretende Reaction beendigt man, indem man noch einige Minuten gelinde erwärmt; man lässt darauf das verflüssigte Reactionsgemisch erkalten und giesst es unter Abkühlung in 250 ccm kaltes Wasser. Unter öfterem Umrühren lässt man nun 3 Stunden stehen, trennt darauf das Oel, trocknet es mit Chlorcalcium und destillirt im Vacuum.

Die im Vorstehenden besprochenen, durch directe Sulfurirung erhältlichen Sulfosäuren enthalten sämmtlich die Sulfogruppe im Kern gebunden. Sulfosäuren, deren Sulfogruppe in der Seitenkette befindlich ist, können analog den Alkylsulfosäuren (Bd. I, S. 222) gewonnen werden. Als einfachste Säure dieser Art sei die **Benzylsulfosäure**[1] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Schmelzpunkt des Chlorids: 92°, des Amids: 102°) erwähnt, welche durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Natriumsulfit gewonnen werden kann.

II. Sulfinsäuren.

Die aromatischen Sulfinsäuren (über Alkylsulfinsäuren vgl. Bd. I, S. 225) — eine namentlich von R. Otto eingehend untersuchte Klasse von Verbindungen, deren erster Repräsentant, die Benzolsulfinsäure, von Kalle 1860 entdeckt wurde, — entstehen aus den Sulfosäuren, von denen sie sich durch den Mindergehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheiden, durch Reduction ihrer Chloride. So kann man die Zinksalze der Sulfinsäuren leicht aus den Sulfochloriden durch Behandlung mit Zinkstaub unter Wasser[2] erhalten:

$$2C_6H_5 \cdot SO_2Cl + 2Zn = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn + ZnCl_2;$$

[1] Böhler, Ann. **154**, 50 (1869). — Barbaglia, Ber. **5**, 270, 687 (1872). — Limpricht u. v. Pechmann, Ber. **6**, 534 (1873). — Otto u. Lüders, Ber. **13**, 1283 (1880). — Mohr, Ann. **221**, 215 (1883). — Krekeler, Ber. **19**, 2625 (1886).

[2] Vgl. R. Otto, Ber. **26**, 2051 (1893).



durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Phenylhydrazin erhält man Benzolsulfazid:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + N_2H_3 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 + HCl,$$

welches sich beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge unter Stickstoffentwickelung in benzolsulfinsaures Natrium und Benzol zersetzt:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 + NaOH = C_6H_5 \cdot SO_2Na + N_2 + C_6H_6 + H_2O;$$

auf Thiophenolsalze reagiren Sulfochloride unter Bildung von sulfinsauren Salzen und Disulfiden:

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl + 2\,NaS \cdot C_6H_5 = NaCl + C_6H_5 \cdot SO_2Na + \begin{array}{l} S-C_6H_5 \\ | \\ S-C_6H_5 \end{array}.$$

Benzolsulfinsäure ist auch durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten worden.

Die freien Sulfinsäuren sind farblose, gut krystallisirende Substanzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich, stark sauer reagirend. Ihre wässerige Lösung röthet anfangs Lakmuspapier und bleicht es dann; sie nimmt an der Luft allmählich Sauerstoff unter Oxydation zur entsprechenden Sulfosäure auf. Durch Einwirkung von Chlor werden Sulfinsäuren in Sulfosäurechloride verwandelt. In verdünnter wässriger oder alkoholischer Lösung werden sie von Schwefelwasserstoff zu Polysulfiden, wie $(C_6H_5)_2S_x$, reducirt. Eine sehr eigenthümliche Zersetzung erleiden sie beim Erhitzen mit Wasser auf 130°; während nämlich ein Theil zur Sulfosäure oxydirt wird, geht ein anderer Theil in Disulfoxyde (s. unten) über:

$$3\,C_6H_5 \cdot SO_2H = C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5 + H_2O;$$

diese Zersetzung geht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur — namentlich bei Gegenwart geringer Mengen Salzsäure — vor sich; ihr entspricht ferner die Reaction, welche sich zwischen Benzolsulfinsäure und Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung abspielt:

$$3\,C_6H_5 \cdot SO_2H + C_6H_5 \cdot N_2H_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Von erheblichem Interesse sind die Vorgänge bei der Esterbildung aus den Sulfinsäuren. Man erhält durch Umsetzung der sulfinsauren Salze mit Halogenalkylen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Na + Br \cdot C_2H_5 = NaBr + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5,$$

Verbindungen, welche sich durch ihre Eigenschaften und anderweitige Bildungsweisen — z. B.:

$$C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + O_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 —$$

als Sulfone erweisen, d. h. die beiden Kohlenwasserstoffreste direct an Schwefel gebunden enthalten:

$$C_6H_5-\overset{VI}{S}-C_2H_5 \quad (S=O_2:\ \begin{array}{cc} O & O \end{array}).$$

Dieser Reactionsverlauf macht für die Sulfinsäuren selbst Constitutionsformeln wie:

$$C_6H_5-\overset{VI}{S}(=O)_2-H,$$

wahrscheinlich.

Wenn man dagegen die sulfinsauren Salze mit Chlorkohlensäureester in Reaction bringt, so entstehen unter Kohlensäureabspaltung isomere Alkylderivate, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Na + Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CO_2 + NaCl + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5,$$

welche sich von den Sulfonen namentlich dadurch wesentlich unterscheiden, dass sie schon durch Wasser leicht verseift und durch Oxydationsmittel in Sulfosäureester verwandelt werden können. Diesem Verhalten zufolge sind diese Alkylderivate als eigentliche Sulfinsäureester, deren Alkylrest durch Vermittelung von Sauerstoff an Schwefel gebunden ist, wie:

$$C_6H_5-\overset{IV}{S}O-O \cdot C_2H_5,$$

aufzufassen; dementsprechend könnten die Sulfinsäuren selbst auch als Hydroxylverbindungen:

$$C_6H_5-\overset{IV}{S}O-OH$$

formulirt werden.

So begegnen wir in den Sulfinsäuren wieder einem Falle von Desmotropie (vgl. Bd. I, S. 1023—1025) und zwar einem solchen, welcher an das Beispiel des Acetessigesters erinnert. Liefert doch auch der Natriumacetessigester bei der Umsetzung mit Halogenalkylen Verbindungen einer anderen Körperklasse, wie bei der Reaction mit Chlorkohlensäureester (vgl. Bd. I, S. 963).

Benzolsulfinsäure[1] $C_6H_5 \cdot SO_2H$ krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 83—84° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Zinksalz $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn + 2H_2O$ bildet feine, glänzende Nadeln, ist in kaltem Wasser kaum löslich und wird bei 130—140° wasserfrei. Der Aethylester $C_6H_5-SO-O \cdot C_2H_5$ ist eine wasserhelle, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·141, ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, schmeckt scharf, riecht aromatisch und zersetzt sich bei der Destillation.

---

[1] Kalle, Ann. **119**, 153 (1861). — Otto u. Ostrup, Ann. **141**, 365 (1866). — R. Otto, Ann. **145**, 317 (1867). J. pr. [2] **30**, 177 Anm. (1884); **37**, 207 (1888); **49**, 385 (1894). Ber. **24**, 713 (1891); **26**, 308 (1893). — Schiller u. Otto, Ber. **9**, 1584 (1876). — Pauly u. Otto, Ber. **10**, 218 (1877). — Escales, Ber. **18**, 893 (1885). — Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **14**, 443 (1888). — Otto u. Rössing, Ber. **18**, 2493 (1885); **19**, 1224 (1886); **20**, 2275 (1887). J. pr. [2] **47**, 152 (1893). — R. u. W. Otto, Ber. **21**, 1691 (1888). — Otto u. Troeger, Ber, **24**, 478, 488 (1891). — Otto u. Zuschlag, Ber. **26**, 430 (1893). — Krafft u. Vorster, ebenda, 2821.

III. Thiosulfosäuren.

In analoger Weise, wie die Salze der aliphatischen Thiosulfosäuren (vgl. Bd. I, S. 224), erhält man die Salze aromatischer Thiosulfosäuren aus den Sulfochloriden durch Umsetzung mit Schwefelalkalien[1]; auch bilden sie sich durch Erhitzen von Schwefel mit Lösungen von sulfinsauren Salzen:

$$C_6H_5\cdot SO_2Na + S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot SNa$$

und durch Einwirkung von Jod auf Gemenge äquimolecularer Mengen von sulfinsauren Natriumsalzen und Schwefelnatrium:

$$Na_2S + J_2 = 2\,NaJ + S,$$
$$C_7H_7\cdot SO_2Na + S = C_7H_7\cdot SO_2\cdot SNa.$$

Durch Umsetzung der Alkalisalze mit Halogenalkylen erhält man Alkylester der Thiosulfonsäuren, wie $C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_2H_5$, — ölige Flüssigkeiten, welche durch Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in ein Mercaptan und ein Thiophenol — z. B. $C_2H_5\cdot SH$ und $C_6H_5\cdot SH$ — gespalten werden.

Die Entstehung von Phenolestern der Thiosulfonsäuren, wie $C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_5$, aus Sulfinsäuren ist schon S. 140 erörtert. Diese Verbindungen, welche auch „Disulfoxyde“ genannt werden, bilden sich ferner bei der Oxydation von Thiophenolen mit verdünnter Salpetersäure; sie werden durch Schwefelwasserstoff in verdünnter alkoholischer Lösung in Sulfinsäuren und Thiophenole zerlegt:

$$C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_5 + H_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot H + C_6H_5\cdot SH + S,$$

in analoger Weise durch Zinkstaub in alkoholischer Lösung gespalten; bei der Verseifung mit wässerigen Alkalien liefern sie sulfinsaure Salze neben Disulfiden:

$$3\,C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_5 + 2\,H_2O = 4\,C_6H_5\cdot SO_2\cdot H + (C_6H_5)_2S_2.$$

Durch Einwirkung von Jod auf die Alkalisalze der Thiosulfonsäuren entstehen Verbindungen, welche zu der Trithionsäure, Tetra- und Pentathionsäure in analoger Beziehung stehen, wie die Sulfosäuren zu der Schwefelsäure, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot SO_2 \\ C_6H_5\cdot SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S \qquad \begin{matrix} C_6H_5\cdot SO_2-S \\ | \\ C_6H_5\cdot SO_2-S \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5\cdot SO_2-S \\ C_6H_5\cdot SO_2-S \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Benzolthiosulfonsäure[2] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot SH$. — Das Kaliumsalz $C_6H_5\cdot SO_2\cdot SK + 2\,H_2O$ bildet farblose, monokline Krystalle und ist in Wasser sehr leicht löslich.

---

[1] Blomstrand, Ber. 3, 963 (1870).

[2] Spring, Ber. 7, 1157 (1874). — Otto, Ber. **15**, 127 (1882). — Otto, Casanova u. Rössing, Ber. **20**, 2079 (1887). — Otto u. Troeger, Ber. **24**, 491, 1133 (1891). — Otto u. Rössing, ebenda, 1147, 3874. — Otto u. Heydecke, Ber. **25**, 1477 (1892).

— Der Aethylester $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$ ist ein schwach riechendes Oel, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, schwerer als Wasser.

Benzoldisulfoxyd[1] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ (Benzolthiosulfonsäurephenylester) krystallisirt aus Weingeist in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinen Tafeln, schmilzt bei 45°, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Das **Thioanhydrid der Benzolthiosulfonsäure**[2] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (Trithionverbindung) bildet farblose, halb durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 133 bis 134°. Die entsprechende **Tetrathionverbindung**[2] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 76—77° und zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig theilweise unter Bildung eines Gemisches der Trithionverbindung mit der **Pentathionverbindung**[2] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (Schmelzpunkt 101—102°).

IV. Sulfone.

Unter den Sulfonen der aromatischen Reihe hat man zwei Gruppen zu unterscheiden. Die eine umfasst solche Sulfone, welche beiderseits aromatische Radicale an das Sulfurylradical gekettet enthalten, z. B. $C_6H_5—SO_2—C_6H_5$, und daher als rein aromatische Sulfone bezeichnet werden können. Die Sulfone der zweiten Gruppe dagegen enthalten ein aromatisches und ein aliphatisches Radical vermittelst des Sulfurylrestes mit einander verknüpft, z. B. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$; man kann sie daher fett-aromatische Sulfone nennen.

A. Rein aromatische Sulfone.

Sie entstehen als Nebenprodukte, wenn man aromatische Kohlenwasserstoffe mit concentrirter oder rauchender[3] Schwefelsäure sulfurirt, in etwas grösserer Menge bei der Sulfurirung mittelst Schwefelsäurechlorhydrin[4]. Während nach dieser Bildungsweise nur Sulfone mit zwei gleichen Radicalen erhältlich sind, kann man zu Sulfonen mit ungleichen Radicalen gelangen, indem man Sulfosäuren in Gegenwart von Phosphorpentoxyd[5] oder Sulfochloride in Gegenwart von Aluminiumchlorid[6] auf Kohlenwasserstoffe bezw. Derivate derselben wirken lässt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + C_6H_5Cl = HCl + C_6H_5—SO_2—C_6H_4Cl.$$

Mit Hülfe der letzterwähnten Reactionen ist gezeigt worden, dass man ein und dasselbe Phenyltolylsulfon erhält, gleichgültig, ob man von der Benzolsulfosäure oder von der Toluolsulfosäure ausgeht[7]:

[1] Otto, Ann. **145**, 318 (1867). J. pr. [2] **49**, 384 (1894). — Pauly u. Otto, Ber. **9**, 1639 (1876); **10**, 2183 (1877); **11**, 2070 (1878). — Escales, Ber. **18**, 893 (1885). — Otto u. Rössing, Ber. **19**, 1235 (1886); **20**, 2090 (1887).

[2] Otto u. Troeger, Ber. **24**, 1125 (1891). [3] Vgl. Berthelot, Ber. **9**, 349 (1876).

[4] Knapp, Ztschr. Chem. **1869**, 41. — Beckurts u. Otto, Ber. **11**, 2061 (1878). — O. Jacobsen u. Schnapauff, Ber. **18**, 2841 (1885). — O. Jacobsen, Ber. **20**, 897 (1887).

[5] Michael u. Adair, Ber. **10**, 583 (1877).

[6] Beckurts u. Otto, Ber. **11**, 2066 (1878).

[7] Michael u. Adair, Ber. **11**, 116 (1878).

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + C_7H_8 = H_2O + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$$
$$C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot OH + C_6H_6 = H_2O + C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5.$$

Es geht daraus hervor, dass die beiden Kohlenwasserstoffradicale durchaus gleichartig an den Sulfurylrest gebunden sein müssen. Die glatte Bildungsweise der Sulfone durch Oxydation von Sulfiden:

$$C_6H_5—S—C_6H_5 + 2O = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$$

zeigt, dass beide Kohlenwasserstoffreste direct am Schwefelatom haften müssen.

Diese Reactionen sind auch für die Beurtheilung der Constitution der Schwefelsäure selbst von Wichtigkeit. Indem man die Schwefelsäure in eine Sulfosäure, die Sulfosäure darauf in ein Sulfon verwandelt, ersetzt man die beiden Hydroxylgruppen des Schwefelsäuremoleciils successive durch zwei aromatische Reste. Diese Hydroxylgruppen müssen daher an den zweiwerthigen Rest $—SO_2—$ in gleicher Weise gebunden sein, wie die Kohlenwasserstoffreste in den Sulfonen, d. h. beide gleichartig und direct an das Schwefelatom:

OH—S—OH
  //\\
 O   O ;

Formeln, wie etwa OH—O—S—O—OH, für das Schwefelsäurehydrat werden dadurch ausgeschlossen.

Die Sulfone sind farb- und geruchlose, krystallisirbare Verbindungen von ausserordentlich grosser Beständigkeit, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether mehr oder weniger leicht löslich, bei hohen Temperaturen unzersetzt destillirbar. Von wässerigen Alkalien werden sie weder gelöst, noch werden sie beim Kochen damit verändert (Ausnahmen bei fett-aromatischen Sulfonen vgl. S. 145); beim Schmelzen mit Kali[1] zerfallen sie unter Bildung von schwefligsaurem Alkali, Phenolen und Kohlenwasserstoffen, wie Diphenyl. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Sulfosäuren — z. B. Benzolsulfosäure aus Sulfobenzid $(C_6H_5)_2SO_2$ — gespalten. Die Sulfone der hochmethylirten Benzolkohlenwasserstoffe werden beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck in Schwefelsäure und den Kohlenwasserstoff gespalten[2] — z. B. Sulfodurid $\{(CH_3)_4C_6H\}_2SO_2$ in Schwefelsäure und Durol. Von nascirendem Wasserstoff sowohl, wie von anderen, weit energischer wirkenden Reductionsmitteln (vgl. Diphenylsulfon, S. 145) werden die Sulfone nicht verändert. Phosphorpentachlorid wirkt in höherer Temperatur unter Spaltung, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + Cl \cdot C_6H_5 + PCl_3.$$

Diphenylsulfon[3] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (Sulfobenzid) krystallisirt in weissen, durchsichtigen Blättchen, schmilzt bei 128°, siedet unter 18 mm Druck bei 232·5°

[1] Otto, Ber. **19**, 2425 (1886).

[2] Vgl. Jacobsen u. Schnapauff, Ber. **18**, 2843 (1885). — Jacobsen, Ber. **20**, 900 (1887).

[3] Mitscherlich, Pogg. **31**, 628 (1834). — Freund, Ann. **120**, 81 (1861). — Otto, Ann. **136**, 154 (1865); **141**, 93 (1866); **145**, 28 (1868). Ber. **18**, 248 (1885). — Stenhouse, Ann. **140**, 289 (1866). — Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 195. — Krafft u. Vorster, Ber. **26**, 2813 (1893).

und ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Während es durch Erhitzen mit Schwefel (bezw. Selen) leicht in Diphenylsulfid $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$ (bezw. Diphenylselenid) übergeführt wird, kann man es mit gelbem Phosphor auf 250° erhitzen, ohne dass ihm der Sauerstoff entzogen würde; ebenso destillirt es aus seinem Gemenge mit Zinkstaub unverändert ab. Kocht man es in Xylollösung mit metallischem Natrium, so wird es in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl zerlegt:

$$2C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + 2Na = 2C_6H_5 \cdot SO_2Na + C_6H_5 \cdot C_6H_5.$$

— **Di-p-tolylsulfon**[1] $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (p-Sulfotoluid) schmilzt bei 158° und siedet unzersetzt bei 405°.

B. Fettaromatische Sulfone.

Die fettaromatischen Sulfone kann man gewinnen, indem man fettaromatische Sulfide (Alkyläther von Thiophenolen) mit Kaliumpermanganat oxydirt:

$$C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + O_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5,$$

oder indem man auf sulfinsaure Salze Halogenalkyle einwirken lässt[2]:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Na + Br \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + NaBr;$$

in dieser Weise sind auch Disulfone etc. gewinnbar, z. B.:

$$2C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Na + \begin{matrix} Br \cdot CH_2 \\ | \\ Br \cdot CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \end{matrix} + 2NaBr.$$

Bei dem Studium solcher Disulfone (vgl. Bd. I, S. 572—574, 575) hat sich herausgestellt, dass diejenigen Disulfone, welche die beiden Sulfurylreste an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, wie das Aethylendiphenyldisulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, sich von den übrigen Sulfonen durch ihre ausserordentlich leichte Verseifbarkeit[3] wesentlich unterscheiden; schon durch Erwärmen mit sehr verdünnten wässerigen Alkalien werden sie zerlegt, indem eine Sulfogruppe als Sulfinsäure abgespalten wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \end{matrix} + KOH = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot K + OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5.$$

Im Gegensatz dazu bleibt z. B. das Trimethylendiphenylsulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, dessen Sulfurylradicale weiter von einander getrennt sind, unter diesen Bedingungen unverändert, erleidet aber eine analoge Spaltung, wenn man es mit alkoholischem Kali auf 115—120° erhitzt.

---

[1] Otto u. Gruber, Ann. **154**, 193 (1869). — Otto, Ber. **12**, 1175 (1879).

[2] Otto, Ber. **13**, 1272 (1880).

[3] Vgl.: Otto u. Damköhler, J. pr. [2] **30**, 185, 321 (1884). — Otto u. Rössing, Ber. **20**, 185 (1887). — Stuffer, Ber. **23**, 1408, 3226 (1890). — Otto, Ber. **24**, 1832 (1891). — Baumann, ebenda, 2272. — Vgl. auch Baumann und Walter, Ber. **26**, 1124 (1893).

Phenylmethylsulfon[1] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_3$ schmilzt bei 88°, löst sich sehr leicht in kaltem Benzol und Alkohol, nicht in kaltem Wasser, kann aber aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. — **Phenyläthylsulfon**[2] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_2H_5$ schmilzt bei 42° und siedet unzersetzt oberhalb 300°. — **Aethylendiphenyldisulfon**[3] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 180°, löst sich sehr wenig in heissem Wasser, sehr reichlich in siedendem Eisessig und setzt sich mit Cyankalium unter Bildung von Benzolsulfinsäure und Aethylencyanid um (Spaltung durch Alkalien vgl. S. 145).

Phenylsulfonessigsäure[4] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 111°, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch warme wässerige Kalilauge sehr leicht in Phenylmethylsulfon und Kohlensäure gespalten (vgl. Bd. I, S. 745); ihr Aethylester schmilzt bei 41—42°. — **β-Phenylsulfon-propionsäure**[5] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bildet glasglänzende Tafeln, schmilzt bei 123—124° und wird durch Erhitzen mit überschüssigem Kali nicht verändert.

Phenylsulfonaceton[6] $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bildet kleine glänzende Blättchen, schmilzt bei 57—58° und wird von alkoholischer Kalilauge in Methylphenylsulfon und Essigsäure gespalten.

Dreizehntes Kapitel.

Salpetrigsäure- und Salpetersäurederivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Nitrosoverbindungen. — Nitroverbindungen. — Halogennitroderivate. — Nitrosulfosäuren.)

I. Nitrosoverbindungen.

Das **Nitrosobenzol**[7] $C_6H_5\cdot NO$ erhielt zuerst Baeyer 1874 in gelöster Form durch Einwirkung von Nitrosylbromid NOBr auf Quecksilberdiphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ in Benzollösung. Die Isolirung der interessanten Substanz in reinem Zustand gelang erst kürzlich Bamberger, Storch und Landsteiner, und zwar zunächst aus den Produkten, welche sich bei der Oxydation von Diazobenzol in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid oder Kaliumpermanganat bilden. Das Nitrosobenzol bildet

[1] Otto, Ber. **18**, 156 (1885). — Michael u. Palmer, Ber. **18 c**, 65 (1885).
[2] Beckmann, J. pr. [2] **17**, 457 (1878). — Otto, Ber. **13**, 1274 (1880).
[3] Ewerlöf, Ber. **4**, 717 (1871). — Otto, Ber. **13**, 1279 (1880); **27**, 3055 (1894). — Otto u. Damköhler, J. pr. [2] **30**, 174, 321 (1884). — R. u. W. Otto, Ber. **21**, 1693 (1888). — Otto u. Troeger, Ber. **26**, 944 (1893).
[4] Claesson, Ber. **8**, 122 (1875). — Gabriel, Ber. **14**, 833 (1881). — Michael u. Comey, Ber. **16**, 2300 (1883). — Otto u. Damköhler, J. pr. [2] **30**, 339 (1884). — Michael u. Palmer, Ber. **18 c**, 380 (1885). — Otto, Ber. **18**, 154 (1885); **19**, 1641, 3138 (1886). — Otto u. Rössing, Ber. **22**, 1447, 1453 (1889); **23**, 1647 (1890). — Michael, Ber. **23**, 669 (1890). — Rössing, J. pr. [2] **41**, 369 (1890). —
[5] R. Otto, Ber. **21**, 95 (1888).
[6] Otto, Ber. **19**, 1641 (1886). — R. u. W. Otto, J. pr. [2] **36**, 401 (1887). — Otto u. Rössing, Ber. **23**, 752 (1890).
[7] Baeyer, Ber. **7**, 1638 (1874). — Aronheim, Ber. **12**, 510 (1879). — Bamberger u. Storch, Ber. **26**, 472 (1893). — Bamberger u. Landsteiner, ebenda, 482. — Bamberger, Ber. **27**, 1182, 1273, 1347, 1555 (1894).

sich indess bei dieser Reaction und ähnlichen Umwandlungen von Diazoverbindungen nur in geringer Menge; dagegen kann es heute verhältnissmässig leicht aus dem seither entdeckten Phenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot NH(OH)$ (vgl. S. 245) durch Oxydation mit kaltem Chromsäuregemisch erhalten werden. Nitrosobenzol bildet farblose, wasserhelle, glasglänzende Krystalle, welche bei 67·5—68° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzen und ebenfalls in Lösungsmitteln — Aether, Ligroin etc. — sich mit grüner Farbe auflösen; beim Erstarren der geschmolzenen Substanz oder bei der Krystallisation aus den grünen Lösungen erhält man wieder farblose Krystalle (vgl. ähnliche Farbenerscheinungen bei den Pseudonitrolen, Bd. I, S. 259). Nitrosobenzol besitzt einen äusserst intensiven, stechenden Geruch, der dem Geruch der Senföle und der Cyansäure ähnlich ist, und ist ausserordentlich leicht flüchtig — selbst mit den Dämpfen von Aether. Es liefert bei der Reduction Anilin und condensirt sich mit Anilin in essigsaurer Lösung zu Azobenzol:

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2 \cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5.$$

Für das Nitrosobenzol könnte ausser der Formel C_6H_5—NO, welche es als wahre Nitrosoverbindung (vgl. Bd. I, S. 259) erscheinen lässt, allenfalls noch die Formel:

```
        N———————┐
        ‖       │
        C       │
      ╱   ╲     │
    CH     CH   │
    ‖      |    O
    CH     CH   │
      ╲   ╱     │
        C ——————┘
      ╱
     H
```

in Betracht kommen.

Durch Oxydation von Chinondioximen sind Verbindungen erhalten worden, welche als Para-Dinitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe oder als Hyperoxyde der Chinondioxime angesehen werden können[1], z. B.:

```
        NO                          N————————O
        |                           ‖        |
        C                           C        |
      ╱ | ╲                       ╱   ╲      |
    CH  |  CH                   CH     CH    |
    | ╲   ╱ |       bezw.       |      ‖     |   ;
    | ╱   ╲ |                   CH     CH    |
    CH  |  CH                     ╲   ╱      |
      ╲   ╱                         C        |
        C                           ‖        |
        |                           N————————O
        NO
```

da die letztere Auffassung die wahrscheinlichere ist, so sollen sie erst bei den Hydroxylaminderivaten der Chinone besprochen werden.

[1] Vorläufige Mittheilung über Orthodinitrosoderivate vgl. Noelting u. Kohn, Cöthener Chem.-Ztg. 18, 1095 (1894).

II. Nitroverbindungen, deren Nitrogruppen im Kern gebunden sind.

Diejenige Methode, welche zur Entdeckung der aliphatischen Nitroverbindungen (vgl. Bd. I, S. 253) führte, — die Umsetzung von Halogenverbindungen mit Silbernitrit — ist zur Gewinnung von aromatischen, im Kern nitrirten Verbindungen wegen der Reactionsträgheit der aromatisch gebundenen Halogenatome (vgl. S. 113—114) nicht anwendbar.

Allein es ist schon häufig erwähnt worden, dass in der aromatischen Reihe ganz allgemein die Einführung der Nitrogruppe weit einfacher gelingt, dass es ein specifisches Kennzeichen der aromatischen Verbindungen ist, bei der directen Behandlung mit Salpetersäure an Stelle von Wasserstoffatomen des Kerns Nitrogruppen eintreten zu lassen.

Da nun die Nitrogruppen wiederum der mannigfachsten Metamorphosen sich fähig erweisen, wie weiter unten gezeigt werden soll, so hat die Nitrirbarkeit für den Ausbau der aromatischen Gruppe ähnliche, aber noch grössere Bedeutung erlangt, wie die Sulfurirbarkeit, deren Wichtigkeit im vorhergehenden Kapitel hervorgehoben wurde (vgl. S. 132—134). Auf dem Wege, den der synthetisch arbeitende Chemiker einschlägt, um von einer aromatischen Stammsubstanz zu irgend einem beliebigen Derivat zu gelangen, finden wir in weitaus den meisten Fällen als erste Station eine Sulfosäure oder eine Nitroverbindung. Dementsprechend steht denn auch unter den Fabrikationsmethoden, deren sich die Technik zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Theerfarbenindustrie bedient, die Nitrirung in erster Reihe; in den Fabriken werden täglich Kohlenwasserstoffe, Sulfosäuren, Phenole, Amine etc. in allergrösstem Massstab der Nitrirung unterworfen.

Die Methode der directen Nitrirung wandte Mitscherlich[1] 1834 auf ihr einfachstes Beispiel an, indem er Benzol in Nitrobenzol durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure überführte. Zur Nitrirung[2] der Benzolkohlenwasserstoffe bedient man sich heute — im Laboratorium sowohl wie in der Technik — meist eines Gemisches von concentrirter bezw. rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Durch den Zusatz der Schwefelsäure verhindert man die abschwächende Wirkung, welche das bei der Nitrirung sich bildende Wasser:

$$C_6H_6 + OH \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O$$

auf den Verlauf der Nitrirung bei alleiniger Verwendung der Salpetersäure ausüben würde, und nutzt daher die Salpetersäure weit vollständiger aus. Von der Stärke der angewendeten Säuren, der Temperatur während der Nitrirung und der Natur des Ausgangsmaterials hängt es

[1] Berz. Jb. **15**, 429.

[2] Allgemeines über Nitrirungen vgl. in Lassar-Cohn's Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien (2. Aufl., Hamb. u. Leipzig 1893), S. 326 ff.

ab, ob eine Nitrogruppe oder mehrere von jedem Benzolkern aufgenommen werden (vgl. als Beispiele S. 158 die Darstellungsvorschriften). Für sehr energische Nitrirungen — z. B. die Herstellung von Trinitrobenzol aus Benzol[1] — wendet man ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit stark anhydridhaltiger Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure) bei höherer Temperatur an. Auch bei der Nitrirung zeigt es sich, dass die Homologen des Benzols leichter substituirt werden, als das Benzol selbst (vgl. S. 116); so lässt sich das Mesitylen durch Salpeterschwefelsäure schon in der Kälte zu Trinitromesitylen nitriren.

Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Nitrirung, die Abhängigkeit des Nitrirungsverlaufs von der Säureconcentration etc. vgl. im Original[2].

Neben der directen Nitrirung haben andere Bildungsweisen von Nitroverbindungen kaum irgendwelche praktische Bedeutung. Als theoretisch interessant sei indess erwähnt, dass man vermittelst der Diazoreaction die Amidgruppe gegen die Nitrogruppe auswechseln kann (vgl. Kap. 20), und dass man aus Anilin $C_6H_5(NH_2)$ auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln[3] Nitrobenzol erhalten hat. Von Chinonen kann man zu den entsprechenden Para-Dinitroverbindungen — z. B. vom Benzochinon $C_6H_4O_2$ zum Para-Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ — durch Oxydation der Chinondioxime gelangen: eine Reaction, welche für manche Para-Dinitroverbindungen auch als Darstellungsmethode empfehlenswerth ist.

Die durch directe Einführung der Gruppe $—NO_2$ an Stelle von Wasserstoff entstehenden aromatischen Nitroverbindungen sind nicht etwa als Salpetrigester, wie $C_6H_5—O·NO$, sondern als wahre Nitrokörper, wie $C_6H_5—NO_2$, aufzufassen, deren Nitrogruppe vermittelst ihres Stickstoffatoms direct an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns geknüpft ist. Es ergiebt sich das zunächst aus ihrer Unverseifbarkeit; so kann man Nitrobenzol mit Wasser längere Zeit auf 200° erhitzen, ohne dass das Wasser eine saure Reaction annimmt[4]. Vor Allem aber zeigt die Reducirbarkeit jener Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen:

$$C_6H_5·NO_2 \longrightarrow C_6H_5·NH_2,$$

dass ihr Stickstoffatom in directer Bindung mit dem Benzolkern steht.

Die Mononitroderivate der niederen Benzolkohlenwasserstoffe sind theils Flüssigkeiten, theils krystallinische Verbindungen von starkem, bittermandelölartigem Geruch, in Wasser wenig oder nicht löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig

[1] Hepp, Ann. **215**, 345 (1882).

[2] Spindler, Ann. **224**, 283 (1884). — Giersbach, Kessler u. L. Meyer, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 676 (1888).

[3] Prudhomme, Bull. [3] **7**, 621 (1892). — Bamberger u. Meimberg, Ber. **26**, 496 (1893). — O. Fischer u. Trost, Ber. **26**, 3083 (1893).

[4] Vgl. Spindler, Ann. **224**, 297 (1884).

und sieden auch für sich grösstentheils unzersetzt. Verbindungen mit mehreren Nitrogruppen sind in der Regel unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar, sondern zersetzen sich in höherer Temperatur unter mehr oder weniger heftiger Verpuffung. Die Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe sind meist farblos oder schwach gelb gefärbt.

Verbindungen mit mehreren Nitrogruppen haben häufig die Eigenschaft, mit Theerkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen etc., zu gut krystallisirbaren Additionsprodukten zusammenzutreten[1], welche wieder leicht in ihre Componenten zerfallen; so bildet Paradinitrobenzol mit Naphtalin die Verbindung $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_8$, 1.3.5-Trinitrobenzol mit Benzol das Additionsprodukt $C_6H_3(NO_2)_3 . C_6H_6$ etc.; symmetrische Trinitroderivate bilden auch mit aromatischen Basen krystallisirte Doppelverbindungen[2], wie $C_6H_3(NO_2)_3 . C_6H_5(NH_2)$. Vgl. auch unter Pikrinsäure.

Trinitrobenzol giebt mit Alkalien eine intensiv rothe Färbung[3], welche unzweifelhaft auf Salzbildung beruht.

Unter den Umwandlungen der Nitrokörper sind von besonderer Wichtigkeit die mannigfachen Veränderungen, welche sie unter der Einwirkung von Reductionsmitteln erleiden können.

Schon durch Kochen mit alkoholischen Alkalien tritt Reduction ein; unter theilweiser Entziehung des Sauerstoffs treten zwei Molecüle zusammen, und es entstehen aus den Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe die einfachen Azoxyverbindungen, wie Azoxybenzol $C_6H_5—N—N—C_6H_5$ (beide N mit O verbunden) aus Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$.

Bei der Behandlung von p-Nitrotoluol[4] — und anderen Nitroverbindungen, deren Nitrogruppe zu einer Methylgruppe sich in Parastellung befindet[5], — mit alkoholischem Alkali wird der für Reductionsprocesse verwendete Wasserstoff theilweise den Methylgruppen entnommen; man erhält Nitro- bezw. Nitroso- oder Azoxyderivate des Dibenzyls $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und Stilbens $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$.

Stärker wirkende alkalische Reductionsmittel, wie Natriumamalgam oder alkoholische Alkalien mit Zinkstaub, entziehen den Sauerstoff vollständig oder führen eventuell noch Wasserstoff zu; so entstehen Azoverbindungen und Hydrazoverbindungen, z. B. aus Nitrotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ das Azotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und Hydrazotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Während also bei der Reduction mit alkalischen Mitteln unter Sauerstoffentziehung Zusammentritt von zwei Molecülen der Nitroverbindung erfolgt, wirken energische, saure reducirende Agentien — Gemische von Zinnchlorür oder Zinn mit Salzsäure, Eisen mit Essigsäure, Eisen mit Salzsäure, Zink mit Essigsäure etc. — in einfacherer Weise, nämlich derart, dass sie in meist heftig verlaufender Reaction die Nitrogruppe in die

[1] Vgl. Hepp, Ann. **215**, 375 (1882).
[2] Vgl. Hepp, Ann. **215**, 356, 365, 372 (1882). — Baur, Ber. **24**, 2838 (1891).
[3] Vgl. V. Meyer, Ber. **27**, 3157 (1894). — Ueber Salzbildung von Polynitroverbindungen vgl. Nitroderivate der Benzoësäure.
[4] Vgl. O. Fischer u. Hepp, Ber. **26**, 2231 (1893).
[5] Vgl. Noelting u. Stricker, Ber. **21**, 3144 (1888).



Amidgruppe verwandeln; so geht Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ in Anilin $C_6H_5(NH_2)$, Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ in Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)$ über. Auch durch Schwefelammonium können Nitrogruppen in Amidgruppen übergeführt werden. Näheres über Wirkungsweise und Anwendung dieser Reductionsmittel vgl. im folgenden Kapitel (S. 164—167).

Auch von Diamid $NH_2 \cdot NH_2$ wird Nitrobenzol in alkoholischer Lösung zu Anilin reducirt[1].

Diesen längst bekannten und vielfach ausgebeuteten Reductionsprocessen haben neuere Untersuchungen die Kenntniss eines höchst interessanten Reductionsverlaufs zugesellt, bei welchem die Nitrogruppe $—NO_2$ in den Hydroxylaminrest —NH(OH) verwandelt wird[2]. So wird Nitrobenzol in Phenylhydroxylamin (S. 245) umgewandelt (Bamberger, Wohl):

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 4H = C_6H_5 \cdot NH(OH) + H_2O,$$

wenn man dasselbe mit Zinkstaub und Wasser oder verdünntem Alkohol erhitzt; das Zink wird dabei in Zinkhydroxyd verwandelt, und die Reaction wird wesentlich durch den Zusatz solcher, annähernd neutraler Salze (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink) befördert, die sich mit dem Zinkhydroxyd zu unlöslichen basischen Doppelsalzen vereinigen.

Die Bildung des Phenylhydroxylamins ist wahrscheinlich auch bei anderen Reductionsvorgängen anzunehmen, entzieht sich aber meist der directen Beobachtung, da Phenylhydroxylamin weder gegen Säuren noch Alkalien beständig ist.

Durch eine weitere Veränderung des primär gebildeten Phenylhydroxylamins erklärt sich der eigenthümliche Reductionsverlauf, welcher neuerdings für die elektrolytische Reduction der Nitrokörper in schwefelsaurer Lösung festgestellt wurde[3]. Wenn man z. B. eine Lösung von Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure durch ein Diaphragma von concentrirter Schwefelsäure abtrennt, in die Nitrobenzollösung die Katode, in die Schwefelsäure die Anode steckt, so bildet sich während der Elektrolyse an der Katode schwefelsaures Para-Amidophenol $C_6H_4(OH)(NH_2)$ (Gattermann u. Koppert), bezw. bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure Amidophenolsulfosäure $C_6H_3(OH)(NH_2)(SO_3H)$ (Noyes u. Clément). Die Reaction beruht darauf, dass sich als intermediäres Produkt der Reduction Phenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot NH(OH)$ bildet, welches sich in saurer Lösung zu Amidophenol umlagert (vgl. S. 244):

$$H \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH) \longrightarrow OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

Noch sonderbarer verläuft die elektrolytische Reduction bei dem Para-

---

[1] v. Rothenburg, Ber. **26**, 2060 (1893).

[2] Bamberger, Ber. **27**, 1348, 1548 (1894). — Wohl, ebenda, 1432.

[3] Gattermann u. Koppert, Cöthener Chem.-Ztg. **1893**, 210. Ber. **26**, 2810 (1893). — Noyes u. Clément, Ber. **26**, 990 (1893). — Gattermann, Ber. **26**, 1844 (1893); **27**, 1927 (1894).

Nitrotoluol (GATTERMANN u. KOPPERT); indem sich das wohl zunächst gebildete p-Tolylhydroxylamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$ zu Amidobenzylalkohol $CH_2(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ umlagert, letzterer aber unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure sich mit noch unverändertem Nitrotoluol condensirt:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(OH) + C_6H_4(CH_3)(NO_2) = H_2O + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2),$$

entsteht ein Nitroamidobenzyltoluol.

Da auf einfachem Wege ganz allgemein durch die S. 150—151 erwähnten Reductionsmittel die Verwandlung von Nitrogruppen in Amidgruppen möglich ist, da ferner die Amidogruppen vermittelst der später zu besprechenden Diazoreactionen (Kap. 20) gegen alle möglichen anderen Substituenten ausgewechselt werden können, so wird es begreiflich, in welcher Weise die aromatischen Nitrokörper ihre grosse Bedeutung für die Verwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Abkömmlinge der verschiedensten Art erlangen.

Eine directe Auswechselung der Nitrogruppen gegen andere Gruppen gelingt dagegen in den meisten Fällen — und besonders bei Mononitroverbindungen — nicht. — Unter den Verbindungen mit mehreren Nitrogruppen haben die Ortho- und Para-Dinitroverbindungen die Eigenthümlichkeit[1], eine ihrer zwei Nitrogruppen unter Abspaltung von salpetriger Säure beim Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxyl:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + NaOH = C_6H_4(OH)(NO_2) + NaNO_2,$$

bei der Einwirkung von alkoholischen Alkalien gegen Alkoxyl und bei der Einwirkung von Ammoniak bezw. Anilin gegen den Amid- bezw. Anilinrest auszutauschen:

$$Cl-C_6H_3(NO_2)(NO_2) + NH_2 \cdot C_6H_5 = Cl-C_6H_3(NO_2)(NH \cdot C_6H_5) + HNO_2.$$

Bei Gegenwart von mehr als zwei Nitrogruppen ist der Eintritt derartiger Reactionen auch möglich, ohne dass Nitrogruppen in Ortho- oder Para-Stellung zu einander sich befinden; so geht symmetrisches Trinitrobenzol (1.3.5) schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung allmählich in Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot CH_3)$ über[2].

Bei der Einwirkung von Halogenen mit oder ohne Halogenüberträger auf Nitroverbindungen sind mehrfach Verdrängungen der Nitrogruppen durch Halogenatome — eventuell unter gleichzeitiger weiterer Substitution von Wasserstoffatomen durch

[1] LAUBENHEIMER, Ber. **9**, 1826 (1876); **11**, 1155 (1878); **15**, 597 (1882). — HEPP, Ann. **215**, 374 (1882). — LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. **9**, 210 (1890); **13**, 118 (1894).

[2] LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. **9**, 208 (1890); **13**, 148 (1894).

Halogen — beobachtet[1]. So kann man aus den drei isomeren Dinitrobenzolen durch Erhitzen mit Brom die correspondirenden Bromnitrobenzole, aus Dinitrobenzol durch Erhitzen mit Brom und Eisenchlorid das Perbrombenzol erhalten, etc.

In manchen Fällen beobachtet man, dass die Gegenwart von Nitrogruppen auf andere Theile des Moleculs aromatischer Verbindungen einen wesentlich modificirenden Einfluss ausübt; die Beeinflussung von aromatisch gebundenen Halogenatomen ist S. 161 noch eingehender zu besprechen. Hier sei erwähnt, dass Wasserstoffatome des Benzolkerns in manchen Fällen durch die Gegenwart von Nitrogruppen zu Hydroxylgruppen oxydirbar werden[2]. So kann 1.3.5-Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ durch Kaliumferricyanid glatt zu Trinitrophenol $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (Pikrinsäure) oxydirt werden.

Die Tabelle Nr. 50 auf S. 154 enthält eine grössere Anzahl von Nitroderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe zusammengestellt. Von den Xylolderivaten an aufwärts sind wieder nur die durch directe Nitrirung entstehenden Verbindungen aufgeführt.

Citate zu der Tabelle Nr. 50 auf S. 154. [1] Mitscherlich, Berz. Jb. **15**, 429 (1835). — [2] Brühl, Ann. **200**, 188 (1880). — [3] Neubeck, Ztschr. f. physik. Chem. 1, 655 ff. (1887). — [4] Kopp, Ann. **98**, 369 (1856). — [5] Etard, Ann. ch. [5] **22**, 272 (1881). — [6] Henderson u. Campbell, Journ. Soc. **57**, 253 (1890). — [7] Ciamician u. Silber, Ber. **19**, 2900 (1886). — [8] Stockhausen u. Gattermann, Ber. **25**, 3522 (1892). — [9] Körner, Jb. **1875**, 330. — [10] Lobry de Bruyn, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 784 (1892). — [11] Rinne u. Zincke, Ber. **7**, 1372 (1874). — [12] Lobry de Bruyn, Ber. **26**, 266 (1893). — [13] Deville, Ann. ch. [3] **3**, 177, 187 (1841). — [14] Muspratt u. A. W. Hofmann, Ann. **57**, 214 (1846). — [15] Beilstein u. Kurbatow, Ann. **176**, 43 (1874). — [16] Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **2**, 205 (1883). — [17] Reissert, Ber. **23**, 2243 (1890). — [18] V. Meyer u. Stadler, Ber. **17**, 2649 Anm. (1884). — [19] Rudnew, Ztschr. Chem. 1871, 203. — [20] Willgerodt, Ber. **25**, 608 (1892). — [21] Janowsky, Ber. **24**, 972 (1891). — [22] R. Schiff, Ann. **223**, 259, 261, 264 (1884). — [23] Wurster u. Grubenmann, Ber. **7**, 416 (1874). — [24] Rinne u. Zincke, Ber. **7**, 869 (1874). — [25] Nietzki u. Kehrmann, Ber. **20**, 615 (1887). — [26] Nietzki u. Guitermann, Ber. **21**, 430 (1888). — [27] Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **9**, 184 (1890). — [28] Hepp, Ann. **215**, 344 (1882). — [29] Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **9**, 208 (1890). — [30] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **155**, 1 (1870). — [31] Reverdin u. de la Harpe, Bull. **50**, 44 (1888). — [32] Streng, Ber. **24**, 1987 (1891). — [33] v. Richter, Ber. **19**, 1060 (1886). — [34] Monnet, Reverdin u. Noelting, Ber. **12**, 443 (1879). — [35] Noelting u. Witt, Ber. **18**, 1336 (1885). — [36] Buchka, Ber. **22**, 829 (1889). — [37] Jaworsky, Ztschr. Chem. **1865**, 223. — [38] Salkowsky, Ann. **174**, 267, 274, 282 (1874). — [39] Mills, Philosophical Magazine [5] **14**, 1 (1882). — [40] O. Jacobsen, Ber. **17**, 160 (1884). — [41] Noelting u. Forel, Ber. **18**, 2668 (1885). — [42] Tawildarow, Ztschr. Chem. **1870**, 418. — [43] Grewingk, Ber. **17**, 2422 (1884). — [44] Harmsen, Ber. **13**, 1558 (1880). — [45] Jannasch, Ann. **176**, 55 (1874). — [46] Luhmann, Ann. **144**, 274 (1867). — [47] Fittig u. Velguth, Ann. **148**, 4 (1868). — [48] Bussenius u. Eisenstuck, Ann. **113**, 156 (1860). — [49] Tilden, Journ. Soc. **45**, 416 (1884). — [50] Fittig, Ann. **141**, 132 (1867). — [51] Fittig u. Storer,

[1] Kekulé, Ann. **137**, 169 (1866). — Ador u. Rilliet, Jb. **1876**, 370. — Page, Ann. **225**, 208 (1884). — Mac Kerrow u. L. Meyer, Ber. **24**, 2939 (1891). — Lobry de Bruyn, Ber. **24**, 3749 (1891). Rec. trav. chim. **13**, 135 (1894).

[2] Hepp, Ann. **215**, 352—356 (1882).

Tabelle Nr. 50.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Stellung der Alkylreste	Stellung der Nitrogruppen	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$C_6H_5 \cdot NO_2$	Nitrobenzol[1—8.68]	*Nitrobenzen*	—	1	+ 3°	208°	1·204 (20°)
$C_6H_4(NO_2)_2$	Orthodinitrobenzol[9—12.69]	*Dinitrobenzen*	—	1.2	117°	319°	—
"	Metadinitrobenzol[9.10.13—23.38.39.69]	"	—	1.3	90°	302°	1·369 (98°)
"	Paradinitrobenzol[10.24—26.69]	"	—	1.4	172°	299°	—
$C_6H_3(NO_2)_3$	Unsymm. Trinitrobenzol[10.27.28]	*Trinitrobenzen*	—	1.2.4	57·5°	—	—
"	Symm. " [10.28.29.70]	"	—	1.3.5	122°	—	—
$C_7H_7(NO_2)$	Orthonitrotoluol[3.30—33]	*Methyl-nitro-benzen*	1	2	− 10·5°	218°	1·168 (15°)
"	Metanitrotoluol[3.30.34—36]	" " "	1	3	+ 16°	230°	1·168 (22°)
"	Paranitrotoluol[3.5.22.30.32.33.37.39]	" " "	1	4	51°	234°	1·123 (54°)
$C_7H_6(NO_2)_2$	Dinitrotoluol[13.22.30.39]	*Methyl-dinitro-benzen*	1	2.4	70°	—	1·321 (70°)
$C_8H_9(NO)_2$	Nitro-Orthoxylol[40.41]	*Dimethyl-nitro-benzen*	1.2	4	29°	258°	1·139 (30°)
"	" -Metaxylol[3.42—44]	" " "	1.3	4	+ 2°	246°	1·135 (15°)
"	" -Paraxylol[41.45]	" " "	1.4	2	flüssig	240°	1·132 (15°)
$C_8H_8(NO_2)_2$	Dinitro-Metaxylol[43]	*Dimethyl-dinitro-benzen*	1.3	2.4	+ 82°	—	—
"	" " [43.46.47]	" " "	1.3	4.6	93°	—	—
$C_8H_7(NO_2)_3$	Trinitro-Metaxylol[43.46—49]	*Dimethyl-trinitro-benzen*	1.3	2.4.6	182°	—	—
$C_9H_{11}(NO_2)$	Nitromesitylen[51—54]	*Trimethyl-nitro-benzen*	1.3.5	2	44°	255°	—
$C_9H_{10}(NO_2)_2$	Dinitromesitylen[50]	*Trimethyl-dinitro-benzen*	1.3.5	2.4	86°	—	—
$C_9H_9(NO_2)_3$	Trinitrohemellithol[55]	*Trimethyl-trinitro-benzen*	1.2.3	4.5.6	209°	—	—
"	Trinitropseudocumol[56]	" " "	1.2.4	3.5.6	185°	—	—
"	Trinitromesitylen[28.50]	" " "	1.3.5	2.4.6	231°	—	—
$C_{10}H_{13}(NO_2)$	Nitroprehnitol[57]	*Tetramethyl-nitro-benzen*	1.2.3.4	5	61°	295°	—
"	Nitrocymol[59—61]	*Methyl-Methoäthyl-nitro-benzen*	1.4	2	flüssig	—	1·085 (15°)
$C_{10}H_{12}(NO_2)_2$	Dinitroprehnitol[58]	*Tetramethyl-dinitro-benzen*	1.2.3.4	5.6	178°	—	—
"	Dinitroisodurol[62]	" " "	1.2.3.5	4.6	156°	—	—
"	Dinitrodurol[63.67]	" " "	1.2.4.5	3.6	205°	—	—
$C_{11}H_{13}(NO_2)_3$	Trinitro-tert. butyl-Toluol[64]	*Methyl-dimethoäthyl-trinitro-benzen*	1.3	2.4.6	97°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{14}H_{20}(NO_2)_2$	Dinitro-tetraäthylbenzol[65]	*Tetraäthyl-dinitro-benzen*	?	?	115°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{22}H_{37}(NO_2)$	Nitro-cetylbenzol[66]	*Hexadecyl-nitro-benzen*	1	?	+ 36°	—	—

Ann. **147**, 1 (1867). — [52] LADENBURG, Ann. **179**, 169 (1875). — [53] G. SCHULTZ, Ber. **17**, 477 (1884). — [54] BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. **8**, 57 (1875). — [55] O. JACOBSEN, Ber. **19**, 2517 (1886). — [56] FITTIG u. LAUBINGER, Ann. **151**, 261 (1869). — [57] TÖHL, Ber. **21**, 905 (1888). — [58] O. JACOBSEN, Ber. **19**, 1214 (1886). — [59] FITTICA, Ann. **172**, 314 (1874). — [60] LANDOLPH u. ZINCKE, Ber. **6**, 937 (1873). — [61] SÖDERBAUM u. WIDMAN, Ber. **21**, 2126 (1888). — [62] O. JACOBSEN, Ber. **15**, 1853 (1882). — [63] FITTIG u. JANNASCH, Ztschr. Chem. **1870**, 162. — [64] BAUR, Ber. **24**, 2832 (1891). — [65] GALLE, Ber. **16**, 1745 (1883). — [66] KRAFFT u. STEINMANN, Ber. **19**, 2984 (1886). — [67] NEF, Ann. **237**, 3 (1886). — [68] PRELINGER, Monatsh. **14**, 358 Anm. (1893). — [69] LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. **13**, 101 (1894). — [70] LOBRY DE BRUYN u. VAN LEENT, ebenda, 148.

Bei der Dinitrirung des Benzols entsteht in weitaus überwiegender Menge die Metaverbindung, Ortho- und Paradinitrobenzol bilden sich daneben nur in kleiner Menge. Toluol liefert bei der Nitrirung Ortho- und Paranitrotoluol, dagegen wird Metanitrotoluol bei der directen Nitrirung nur in ganz untergeordnetem Betrage gebildet[1]. Bei der weiteren Nitrirung von Metadinitrobenzol erhält man das symmetrische (1.3.5)-Trinitrobenzol; die Einführung einer grösseren Zahl von Nitrogruppen ist bisher nicht gelungen.

In solchen Fällen, wo die directe Nitrirung isomere Nitroverbindungen neben einander entstehen lässt, kann das relative Mengenverhältniss der Reactionsprodukte durch Variirung der Nitrirungsbedingungen sehr geändert werden[2]. Wenn man z. B. Toluol mit Salpetersäure allein nitrirt, so erhält man Paranitrotoluol als Hauptprodukt; dagegen liefert die Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure vorwiegend Orthonitrotoluol.

Nitroverbindungen, welche durch directe Nitrirung nicht oder nur in untergeordneter Menge entstehen, kann man häufig auf Umwegen zweckmässig darstellen. Das Metanitrotoluol z. B., welches als Material zur Darstellung von Metatoluidin (S. 225) zuweilen gebraucht wird, wird am besten auf dem folgenden langen Wege aus dem Paranitrotoluol gewonnen (vgl. die Vorschrift auf S. 158—159); durch Reduction verwandelt man letzteres in Paratoluidin, welches nun acetylirt und darauf nitrirt wird:

CH_3 (1), NO_2 (4) ⟶ CH_3 (1), NH_2 (4) ⟶ CH_3 (1), $NH{\cdot}CO{\cdot}CH_3$ (4) ⟶ CH_3 (1), NO_2 (3), $NH{\cdot}CO{\cdot}CH_3$ (4);

nachdem durch diese Operationen die Einführung einer zur Methylgruppe metaständigen Nitrogruppe gelungen ist, handelt es sich nun um die Entfernung der Gruppe $—NH{\cdot}CO{\cdot}CH_3$; zu diesem Zwecke wird durch

[1] Vgl. die Citate Nr. 34 u. 35 auf S. 153.

[2] Vgl. z. B. die Citate Nr. 41 u. 43 auf S. 153. — Vgl. auch PICTET, Compt. rend. **116**, 816 (1893).

Verseifung zunächst die Acetylgruppe abgespalten, darauf vermittelst der Diazoreaction die Amidgruppe gegen Wasserstoff ausgewechselt:

CH_3, $-NO_2$, $NH\cdot CO\cdot CH_3$ ⟶ CH_3, $-NO_2$, NH_2 ⟶ CH_3, $-NO_2$.

Unter den einzelnen Nitroverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe ist vor Allem das 1834 von MITSCHERLICH entdeckte **Nitrobenzol** $C_6H_5\cdot NO_2$ seiner technischen Wichtigkeit wegen hervorzuheben; die erste praktische Verwendung erhielt es in Folge seines Geruchs als billiges Ersatzmittel des Bittermandelöls für Parfumeriezwecke unter dem Namen „Mirbanöl"; heute wird es in gewaltigen Mengen für die Theerfarbenindustrie hergestellt und hauptsächlich für die Darstellung von Anilin und Azobenzol verbraucht. Im Grossen bereitet man es in gusseisernen Cylindern[1], welche mit einem Rührwerk versehen sind, gekühlt werden können und in grösserer Zahl zu einer Batterie vereinigt sind; in diesen Cylindern lässt man zum Benzol das Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure fliessen; nach beendigter Reaction trennt man das oben schwimmende Nitrobenzol von der nur noch wenig Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure und reinigt es durch Waschen mit Wasser, eventuell noch (namentlich für Parfumeriezwecke) durch Destillation mit Wasserdampf; die Abfallsäure wird am zweckmässigsten verwendet, indem man sie in den Gloverthurm einer Schwefelsäurefabrik, die sich meistens ebenfalls in den Nitrobenzol darstellenden Etablissements befindet, einlaufen lässt und auf diese Weise ihren geringen Salpetersäuregehalt für den Schwefelsäurebetrieb nutzbar macht und gleichzeitig die Schwefelsäure wieder concentrirt. — Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol etc., mit Wasserdämpfen flüchtig; Constanten vgl. in der Tabelle auf S. 154; es wirkt giftig; in sehr verdünnter wässeriger Lösung hat es einen stark süssen Geschmack[2]; im Laboratorium verwendet man es zuweilen auch als Krystallisationsmittel für Substanzen, welche in niedriger siedenden Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich sind.

Auch das **Metadinitrobenzol** $C_6H_4(NO_2)_2$, welches 1841 von DEVILLE entdeckt wurde, in reinem Zustand farblose Nadeln darstellt, in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich ist, wird in erheblicher Menge technisch gewonnen; es dient namentlich zur Herstellung des Metaphenylendiamins (vgl. S. 233).

---

[1] Näheres vgl. in SCHULTZ's Chemie d. Steinkohlentheers Bd. I (Braunschweig 1886), S. 245, und in HARMSEN's Fabrikation d. Theerfarbstoffe (Berlin 1889), S. 55 ff.
[2] WOHL, Ber. **27**, 1817 Anm. (1894).

Nitrobenzol und Dinitrobenzol geben, wenn sie aus thiophenhaltigem Benzol dargestellt sind, wegen einer Beimengung von Dinitrothiophen in alkoholischer Lösung nach Zusatz von einem Tropfen Kalilauge eine Rothfärbung, während die reinen Präparate mit diesem Reagens absolut farblos bleiben[1].

Von sehr grosser Bedeutung als Zwischenprodukte der Theerfarbenindustrie sind die durch directe Nitrirung erhältlichen Mononitroderivate des Toluols[2] — **Ortho-** und **Paranitrotoluol** $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$; aus dem zunächst entstehenden Gemenge der beiden isomeren Verbindungen kann ein Theil der bei gewöhnlicher Temperatur festen Paraverbindung leicht durch Krystallisation in der Kälte rein gewonnen werden, während die Reindarstellung des flüssigen Orthonitrotoluols grössere Schwierigkeiten verursacht; zur Herstellung von Fuchsin wird ein Gemisch von Nitrobenzol, Ortho- und Paranitrotoluol („Nitrobenzol für Roth") verwendet, welches früher durch Nitriren eines Gemisches von Benzol und Toluol erhalten wurde, jetzt aber häufig durch Mischen der einzelnen Nitrokörper bereitet wird. — Beschränkte technische Anwendung findet auch das **Dinitrotoluol** $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ (1.2.4), welches als Hauptprodukt der Dinitrirung von Toluol entsteht.

Auch Xylol (vgl. S. 90, 109) wird in der Technik nitrirt; das technische **Nitroxylol** ist ein Gemisch, in dem gewöhnlich das 1.3.4-Nitro-m-Xylol vorherrscht.

Bei der Untersuchung von Nitroderivaten des p-Xylols ist die sehr bemerkenswerthe Beobachtung gemacht[3], dass zwei isomere, verschiedenen Krystallsystemen angehörende Dinitroparaxylole (Schmelzpunkt 93° und 123·5°) — in gleichen Mengen zusammengemischt — aus Benzol in Gestalt einer Doppelverbindung vom constanten Schmelzpunkt 99·5° zusammenkrystallisiren.

Während die bisher hervorgehobenen Nitrokohlenwasserstoffe die praktische Bedeutung ihrer Eigenschaft als Zwischenprodukte der Theerfarbenindustrie verdanken, das Nitrobenzol nur daneben auch als Parfumeriemittel in kleinen Mengen Verwendung findet, ist es bei einer complicirteren Nitroverbindung — dem **Trinitro-tert.-butyl-Toluol**[4]:

$$C_6(CH_3)(NO_2)_3(C(CH_3)_3)$$

(Ring: CH_3 oben; NO_2 links oben, NO_2 rechts oben; $C(CH_3)_3$ rechts unten; NO_2 unten)

— wiederum der Geruch, der neuerdings seine fabrikmässige Darstellung

---

[1] V. MEYER u. STADLER, Ber. **17**, 2778 (1884). — Vgl. auch WILLGERODT, Ber. **25**, 608 (1892).

[2] Vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887, S. 4 (Berlin 1888).

[3] JANNASCH u. STÜNKEL, Ber. **14**, 1146 (1881). — BARNER u. JANNASCH, Ber. **15**, 2302 (1882).

[4] BAUR, Compt. rend. **111**, 238 (1890). Cöthener Chem.-Ztg. **14**, 1093 (1890). Ber. **24**, 2832 (1891).

veranlasst hat; diese von Baur entdeckte Verbindung (gelblichweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°) besitzt nämlich einen äusserst intensiven Moschusgeruch[1] und wird unter dem Namen „Musc Baur" in den Handel gebracht; das Butyltoluol, durch dessen Nitrirung man diesen „künstlichen Moschus" erhält, findet sich in der Harzessenz (vgl. S. 110) und wird synthetisch aus Toluol durch Einwirkung von Isobutylchlorid oder tert. Butylchlorid (vgl. Bd. I, S. 186—187) in Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen.

Darstellung von Nitrobenzol im Laboratorium: Zu einem Gemisch von 150 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·41) fügt man 50 g Benzol in kleinen Portionen, indem man häufig durchschüttelt und durch zeitweilige Kühlung dafür Sorge trägt, dass die Temperatur niemals Handwärme erheblich übersteigt. Nach dem Eintragen erwärmt man noch $^1/_2$—1 Stunde gelinde unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade, giesst darauf in etwa 1 Liter Wasser, wäscht das als schweres Oel abgeschiedene Nitrobenzol im Scheidetrichter mit Wasser, trennt es nun vom Wasser und trocknet es durch Stehenlassen mit Chlorcalcium; man reinigt es schliesslich durch eine Destillation, welche man unterbricht, wenn der Rückstand im Destillirkolben sich stark bräunt.

Darstellung von Metadinitrobenzol im Laboratorium: In ein Gemisch von 100 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·47) und 160 g concentrirter Schwefelsäure trägt man nach und nach 75 g Nitrobenzol ohne Kühlung, aber unter häufigem Umschütteln ein; man erwärmt darauf noch einige Zeit am Steigrohr im Wasserbade und giesst dann in Wasser. Das krystallinisch abgeschiedene Dinitrobenzol wird filtrirt, mit Wasser gewaschen, tüchtig abgesaugt und in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt das Metadinitrobenzol aus.

Aus den alkoholischen Muterlaugen des Metadinitrobenzols erhält man ein Gemisch von o-, m- und p-Dinitrobenzol. Hat man grössere Mengen dieser Rückstände zur Verfügung, so kann man vortheilhaft daraus Orthodinitrobenzol darstellen; Methoden hierfür vgl. in der Originalliteratur[2]. Paradinitrobenzol wird zweckmässiger aus Chinon (vgl. S. 147, 149) gewonnen[3].

Darstellung von Metanitrotoluol (vgl. S. 155—156). 100 g Paraacettoluidid — erhältlich durch 15-stündiges Kochen von 2 Thln. p-Toluidin mit 3 Thln. Eisessig, Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser, Filtriren, Waschen und Trocknen desselben — werden mit einem Gemisch von 200 g gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure und 200 g rauchender Salpetersäure nitrirt. Man verfährt dabei derart, dass man das Acettoluidid in Portionen von 2—3 g zur Salpetersäure bringt, bis die Temperatur von 35° erreicht ist; von nun an kühlt man durch Einstellen in Wasser und trägt weiter kleine Portionen unter stetem Umrühren in solchem Tempo ein, dass die Temperatur zwischen 35° und 40° bleibt; nachdem Alles eingetragen ist, rührt man noch einige Minuten um, lässt kurze Zeit stehen und giesst in viel Wasser. Das abgeschiedene Nitroacettoluidid wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, tüchtig abgesogen und endlich von dem anhängenden Wasser befreit, indem man es im Wasserbade schmilzt und nach dem Erkalten das Wasser von dem wieder erstarrten Krystall-

---

[1] Trinitrobutylbenzol riecht nicht nach Moschus. Vgl. Baur, Ber. **27**, 1610 (1894).

[2] P. Jannasch, Nachrichten von d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. u. d. Georgs-August-Universität zu Göttingen. Juli 1884. — Lobry de Bruyn, Ber. **26**, 266 (1893). Rec. trav. chim. **13**, 106 (1894).

[3] Vgl. die Citate Nr. 25, 26 u. 69 auf S. 153 u. 155.

kuchen abgiesst. Das so gewonnene Nitroacettoluidid löst man in möglichst wenig heissem Alkohol und setzt etwas mehr, als die nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3) + KOH = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)(NH_2) + OK\cdot CO\cdot CH_3$$

berechnete Menge Aetzkali, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu; die Reaction vollzieht sich unter kurzem Aufkochen, und beim Erkalten krystallisirt das Nitrotoluidin in rothen Nadeln (Schmelzpunkt 116°). Letzteres wird nun in 3 Thln. Alkohol gelöst und allmählich mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt; nach dem Erkalten lässt man unbekümmert darum, ob ein Theil des Nitrotoluidins sich als Sulfat wieder abgeschieden hat, tropfenweise eine möglichst gesättigte wässerige Lösung von Natriumnitrit (etwas mehr als 1 Mol. $NaNO_2$ auf 1 Mol. Nitrotoluidin) unter häufigem Schütteln zufliessen, erhitzt darauf zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwickelung aufhört, destillirt dann den Alkohol ab, treibt das Nitrotoluol mit Wasserdampf über, trocknet es mit Chlorcalcium und rectificirt es.

III. Nitroverbindungen, deren Nitrogruppen in Seitenketten gebunden sind.

Zur Gewinnung solcher Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, welche den Nitroparaffinen analog sind, d. h. ihre Nitrogruppe im aliphatischen Theil des Molecüls gebunden enthalten, scheint die Umsetzung von Benzylchlorid und ähnlichen Halogenverbindungen mit Silbernitrit:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot Cl + AgNO_2 = AgCl + C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO_2$$

der gebotene Weg zu sein; indessen ist die Ausführung dieser Reaction nicht geglückt[1].

Allein man ist durch andere Reactionen — zum Theil in unerwarteter Weise — zu diesen Nitroverbindungen gelangt, deren Kenntniss man namentlich Untersuchungen von H. ERDMANN, P. FRIEDLÄNDER, GABRIEL, KONOWALOW, PRIEBS verdankt.

Es hat sich nämlich einerseits gezeigt, dass aromatische Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten bei der Behandlung mit Salpetersäure bezw. salpetriger Säure oder Stickstofftetroxyd häufig Nitrogruppen in die Seitenketten eintreten lassen. So erhält man aus Styrol $C_6H_5\cdot CH:CH_2$, wenn man in seine stark abgekühlte ätherische Lösung salpetrige Säure einleitet, reichlich das Phenylnitroäthylen $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NO_2$. Zimmtsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ liefert bei der Destillation mit Natriumnitritlösung die gleiche Verbindung — vielleicht in Folge der Reactionen:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H + N_2O_4 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2H$$

$$C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2Na = C_6H_5\cdot CH:CH(NO_2) + CO_2 + NaNO_2.$$

Benzylidenphtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_5\\ \quad\rangle O\\ CO\end{matrix}\right.$ liefert durch Einwirkung von

[1] Vgl. BRUNNER, Ber. 6, 965 (1873); 9, 1744 (1876). — VAN RENESSE, Ber. 9, 1454 (1876).



salpetriger Säure eine Dinitroverbindung $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(NO_2)-CH(NO_2)\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad > O \\ CO\end{matrix}\right.$,

aus welcher ein Salpetersäurerest durch Natronlauge abgespalten wird; das dabei entstehende Natriumsalz wird nun durch verdünnte Säuren in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan zerlegt:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C(ONa)-CNa(NO_2)\cdot C_6H_5 \\ \quad > O \\ CO\end{matrix}\right. + 2HCl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO \\ \quad > O \\ CO\end{matrix}\right. + CH_2(NO_2)\cdot C_6H_5 + 2NaCl.$$

Neuerdings ist auch für gesättigte Seitenketten der Nachweis ihrer Nitrirbarkeit unter passenden Bedingungen erbracht worden. So erhält man aus Aethylbenzol durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (spec. Gew. 1·076) auf 105—108° im geschlossenen Rohr reichliche Mengen des Phenylnitroäthans $C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$.

Andererseits konnten aus den Nitroverbindungen der Fettreihe, indem man sie mit Benzaldehyd $C_6H_5\cdot CHO$ in Gegenwart von Chlorzink condensirte, synthetisch Nitroverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe mit aliphatisch gebundener Nitrogruppe erhalten werden:

$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot NO_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot NO_2 + H_2O$$
$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot NO_2 = C_6H_5\cdot CH{:}\underset{CH_3}{C}\cdot NO_2 + H_2O.$$

Phenylnitromethan[1] $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO_2$ (viertes Nitrotoluol, *Nitromethylbenzen*) ist eine Flüssigkeit, welche in der Kälte schwach, in der Wärme stechend riecht, auf der Zunge brennt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 225—227° unter geringer Zersetzung siedet; durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es Benzylamin, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° Benzoësäure und Hydroxylamin.

$\omega\omega'$-**Phenylnitroäthan**[2] $C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$ (*Nitro-1¹-Aethylbenzen*) — durch Nitriren von Aethylbenzol (vgl. oben) erhältlich — siedet unter 25 mm Druck bei etwa 135° und besitzt bei 25° das spec. Gew. 1·114, liefert krystallinische Kalium- und Natriumverbindungen und wird durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung in Phenyläthylamin $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ verwandelt.

Phenylnitroäthylen[3] $C_6H_5\cdot CH{:}CH(NO_2)$ (Nitrostyrol, *Nitro-1²-Aethenylbenzen*) krystallisirt aus heissem Petroleumäther in gelben Nadeln, besitzt einen durchdringenden Zimmtgeruch, greift die Schleimhäute des Auges und der Nase heftig an, schmilzt bei 58°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, siedet unter starker Zersetzung bei 250—260°, ist in heissem Wasser wenig löslich, leicht in Aether und Alkohol. Es löst sich in Alkalien auf, erleidet aber in der alkalischen Lösung bald Zersetzung unter Abspaltung von Benzaldehyd; von starker Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd.

[1] Gabriel, Ber. **18**, 1254 (1885); **27**, 2738 (1894). — Gabriel u. Koppe, Ber. **19**, 1145 (1886). — G. Cohn, Ber. **24**, 3867 (1891).

[2] Konowalow, Ber. **27 Ref.**, 194 (1894); vgl. auch ebenda, S. 468.

[3] Simon, Ann. **31**, 269 (1839). — Blyth u. A. W. Hofmann, Ann. **53**, 297 (1845). — Priebs, Ann. **225**, 319 (1884). — H. Erdmann, Ber. **17**, 412 (1884); **24**, 2771 (1891). — Gabriel, Ber. **18**, 2438 (1885). — Friedländer u. Mähly, Ann. **229**, 224 (1885). — Friedländer u. Lazarus, ebenda, 233.

Hydroxylamin und Kohlenoxyd, von rauchender Salzsäure in Phenylchloressigsäure $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ und Hydroxylamin gespalten, von Chromsäuremischung zu Benzoësäure oxydirt; mit Brom und Chlor vereinigt es sich zu Dihalogeniden, wie $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBrNO_2$; durch längeres Liegen im Licht wird es polymerisirt.

Phenylnitropropylen[1] $C_6H_5 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CH_3$ *(Nitro-1²-Propenyl-benzen)* schmilzt bei 68°, riecht nach Muskatnuss.

IV. Halogennitroverbindungen.

Verbindungen, welche zugleich Halogenatome und Nitrogruppen in die Molecüle aromatischer Kohlenwasserstoffe eingeführt enthalten, kann man gewinnen, indem man entweder die Halogenderivate nitrirt, oder umgekehrt Nitroderivate in Gegenwart von Halogenüberträgern[2] chlorirt bezw. bromirt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass diese beiden Bildungsweisen zu stellungsisomeren Verbindungen führen: während man durch Nitriren von Chlorbenzol und Brombenzol ein Gemisch von Ortho- und Para-Halogennitrobenzol erhält, entsteht durch Chloriren bezw. Bromiren von Nitrobenzol Metachlor- bezw. Metabromnitrobenzol.

Eigenthümlich ist der Einfluss, welchen die Nitrogruppen auf das Verhalten der im gleichen Benzolkern befindlichen Halogenatome ausüben: gegenüber den nicht nitrirten Verbindungen erscheint die Bindung derselben bei gewisser Stellung der Nitrogruppen gelockert (vgl. S. 113—114). Die Halogenatome erlangen die aromatisch gebundenen Halogenatomen sonst nicht zukommende Fähigkeit, gegen andere Gruppen sich in manchen Reactionen leicht und glatt auswechseln zu lassen; so kann man sie durch Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid, mit Anilin gegen den Anilinrest $-NH \cdot C_6H_5$ austauschen[3]:

$$C_6H_4(NO_2) \cdot Br + KOH = C_6H_4(NO_2) \cdot OH + KBr$$
$$\text{"} \quad + NH_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2 + HBr$$

etc.

Dieser Einfluss wird aber von den Nitrogruppen nur dann ausgeübt, wenn sie in Ortho- oder Parastellung zum Halogenatom stehen; in den Metaverbindungen erweisen sich die Halogenatome nicht als beweglich[4] (vgl. S. 77).

[1] Priebs, Ann. **225**, 353 (1884). — H. Erdmann, Ber. **24**, 2773 (1891).

[2] Vgl.: Laubenheimer, Ber. **7**, 1765 (1874). — Varnholt, J. pr. [2] **36**, 25 (1887). — Scheuffelen, Ann. **231**, 158 (1885). — F. Schiff, Monatsh. **11**, 331 (1890).

[3] Vgl. z. B.: Clemm, J. pr. [2] **1**, 145 (1870). — v. Richter, Ber. **4**, 460 (1871). — Walker u. Zincke, Ber. **5**, 114 (1872). — Leyman, Ber. **15**, 1233 (1882). — Jackson u. Bancroft, Ber. **22**, 604 (1889); **23** c, 458 (1890). — Bentley u. Warren, Ber. **23** c, 346 (1890). — F. Schiff, Monatsh. **11**, 347 (1890). — Schöpff, Ber. **23**, 1839 (1890). — Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **9**, 197 (1890). — Lellmann u. Just, Ber. **24**, 2101 (1891). — Nietzki u. Rehe, Ber. **25**, 3006 (1892). — Jackson u. Bentley, Ber. **26** Ref., 12 (1893). — P. Jacobson, Fertsch u. Fischer, Ber. **26**, 682, 684 (1893). — Schraube u. Romig, ebenda, 580.

[4] Vgl. Körner, Jb. **1875**, 365.

Halogennitroverbindungen mit mehreren Nitrogruppen, wie Bromdinitrobenzol (1.2.4), Tribromdinitrobenzol etc., konnten auch mit Natriummalonsäureester und Natracetessigester in Reaction gebracht werden[1].

Entgegen der oben aufgestellten Regel hat sich auffallender Weise das Chloratom des Dinitrochlor-pseudocumols:

```
           CH3
      Cl—/    \NO2
         |    |
    NO2—\    /CH3
           |
           CH3
```

durch Erhitzen mit Ammoniak oder Anilin nicht austauschen lassen[2].

Manche Halogennitroverbindungen werden durch Erhitzen mit alkoholischer Cyankaliumlösung derart verändert, dass die Nitrogruppe austritt, und eine Carboxylgruppe eintritt[3]; die Carboxylgruppe besetzt aber nicht die vorher von der Nitrogruppe eingenommene Stellung; andere Halogennitroderivate erweisen sich als unfähig zu dieser Reaction. So erhält man aus Parabromnitrobenzol die Metabrombenzoësäure $C_6H_4Br \cdot CO_2H$, aus Metabromnitrobenzol die Orthobrombenzoësäure, während endlich Orthobromnitrobenzol nicht mit Cyankalium reagirt (V. v. Richter).

Metachlornitrobenzol[4] $C_6H_4(NO_2)Cl$ *(Nitro-1-Chlor-3-benzen)* — leicht aus Nitrobenzol durch Chlorirung in Gegenwart von Eisenchlorid oder aus Metanitroanilin durch die Diazoreaction erhältlich — bildet rhombische Prismen, riecht stark bittermandelartig, sublimirt leicht, schmilzt bei 44·4°, siedet bei 236° und ist in Benzol leicht, in kaltem Alkohol weniger leicht löslich. — Durch weitere Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure entsteht daraus das **Chlordinitrobenzol**[5] $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ *(Dinitro-1.2-Chlor-4-benzen)*; dasselbe bildet drei verschiedene krystallisirte Modificationen, die sich im Schmelzpunkt sehr nahe stehen (36·3°, 37·1° und 38·8°); beim Kochen mit Natronlauge liefert es Chlornitrophenol, bei der Einwirkung von Anilin Chlornitrodiphenylamin (vgl. S. 152). — **Chlortrinitrobenzol**[6] $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (Pikrylchlorid, *Trinitro-1.3.5-Chlor-2-benzen*) wird aus Pikrinsäure $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln, schmilzt bei 83°, ist in kochendem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und bildet mit Kohlenwasserstoffen Doppelverbindungen (vgl. S. 150); beim Kochen mit Soda liefert es wieder Pikrinsäure.

Durch Nitriren von Benzylchlorid[7] erhält man neben einander **Ortho-** und **Paranitrobenzylchlorid** $C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$; jede der beiden Verbindungen kann

---

[1] Heckmann, Ann. **220**, 128 (1883). — v. Richter, Ber. **21**, 2470 (1888). — C. L. Jackson u. Robinson, Ber. **21**, 2034 (1888). — Jackson u. Moore, Ber. **22**, 990 (1889). — Jackson, Ber. **23c**, 460 (1890).

[2] Nietzki u. Schneider, Ber. **27**, 1428 (1894).

[3] v. Richter, Ber. **4**, 461 (1871); **7**, 1145 (1874); **8**, 1418 (1875).

[4] Griess, Jb. **1863**, 424; **1866**, 457. — Körner, Jb. **1875**, 317. — Beilstein u. Kurbatow, Ann. **176**, 44 (1875); **182**, 102 (1876). — Laubenheimer, Ber. **8**, 1621 (1875); **9**, 766 (1876). — Varnholt, J. pr. [2] **36**, 25 (1887).

[5] Laubenheimer, Ber. **8**, 1623 (1875); **9**, 760, 768 (1876).

[6] Pisani, Ann. **92**, 326 (1854). — Clemm, J. pr. [2] **1**, 145 (1870). — Liebermann u. Palm, Ber. **8**, 377 (1875). — Mertens, Ber. **11**, 844 (1878).

[7] Beilstein u. Geitner, Ann. **139**, 337 (1866). — Strakosch, Ber. **6**, 1056 (1873). — Noelting, Ber. **17**, 385 (1884). — Kumpff, Ann. **224**, 101 (1884).

auch aus Ortho- bezw. Paranitrotoluol durch Chloriren[1] hergestellt werden. Orthonitrobenzylchlorid[2] *(Chloromethyl-1-Nitro-2-benzen)* bildet rhombische Krystalle, schmilzt bei 49°, ist leicht löslich in kaltem Benzol und heissem Alkohol; Paranitrobenzylchlorid *(Chloromethyl-1-Nitro-4 benzen)* bildet blätterige Krystalle, schmilzt bei 71° und wird durch Digestion mit einer alkalischen Zinnoxydullösung sehr glatt in Dinitrodibenzyl $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ übergeführt[3]. Beide Verbindungen erregen auf der Haut ein brennendes Gefühl; durch Einwirkung von alkoholischem Kali liefern sie ausserordentlich leicht Dinitrostilbene[4]:

$$2NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl - 2HCl = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2.$$

Orthobromnitrobenzol[5,6] $C_6H_4Br(NO_2)$ *(Nitro-1-Brom-2-benzen)* entsteht neben Parabromnitrobenzol durch Nitrirung von Brombenzol, bildet spiessige Krystalle, schmilzt bei 41°, siedet bei 261° und löst sich in dem gleichen Gewicht rauchender Schwefelsäure augenblicklich mit orangerother Färbung auf. — **Parabromnitrobenzol**[5-7] *(Nitro-1-Brom-4-benzen)* bildet lange Nadeln, schmilzt bei 126—127°, siedet bei 255—256°, ist in rauchender Schwefelsäure fast unlöslich und lässt die Säure daher farblos.

Tribromtrinitrobenzol[8] $C_6Br_3(NO_2)_3$ *(Trinitro-1.3.5-tribrom-2.4.6-benzen)* kann durch fortgesetzte Nitrirung von symmetrischem Tribrombenzol erhalten werden, schmilzt bei 285° und ist in heissem Alkohol nur wenig löslich. Mit alkoholischem Ammoniak liefert es Triamidotrinitrobenzol; beim Kochen mit Sodalösung liefert es einerseits durch Austausch der drei Bromatome Trinitrophloroglucin $C_6(OH)_3(NO_2)_3$, andererseits durch Austausch einer Nitrogruppe Tribromdinitrophenol $C_6Br_3(NO_2)_2(OH)$; ähnlich verhält es sich gegenüber Natriumalkoholaten.

V. Nitrosulfonsäuren.

Sowohl beim Sulfuriren von Nitrobenzol, wie beim Nitriren von Benzolsulfosäure, entsteht als Hauptprodukt die **Metanitrobenzolsulfosäure**[9] $C_6H_4(NO_2)(SO_3H)$ *(Nitro-1-benzensulfosäure-3)*; ihr Chlorid schmilzt bei 60·5°, ihr Amid bei 161°.

[1] WACHENDORFF, Ann. **185**, 271 (1876). — HÄUSSERMANN u. BECK, Ber. **25**, 2445 (1892).

[2] Vgl. auch: GABRIEL u. BORGMANN, Ber. **16**, 2066 (1883). — GEIGY u. KÖNIGS, Ber. **18**, 2402 (1885).

[3] ROSER, Ann. **238**, 236 (1887).

[4] STRAKOSCH, Ber. **6**, 328 (1873). — BISCHOFF, Ber. **21**, 2072 (1888). — WALDEN u. KERNBAUM, Ber. **23**, 1958 (1890). — Vgl. auch O. WITT, Ber. **25**, 77 (1892).

[5] HÜBNER u. ASBERG, Ann. **156**, 311 (1870). — v. RICHTER, Ber. **4**, 459 (1871). — FITTIG u. MAGER, Ber. **7**, 1175 (1874). — KÖRNER, Jb. **1875**, 302, 321 Anm.

[6] JEDLICKA, J. pr. [2] **48**, 195 (1893).

[7] GRIESS, Jb. **1863**, 423; **1866**, 457. — KEKULÉ, Ann. **137**, 166 (1866). — WURSTER, Ber. **6**, 1542 (1873). — F. SCHIFF, Monatsh. **11**, 331 (1890).

[8] JACKSON u. WING, Ber. **21 Ref.**, 892 (1888). — JACKSON u. WARREN, Ber. **24 Ref.**, 361 (1891); **27 Ref.**, 200, 265 (1894).

[9] LAURENT, Compt. rend. **31**, 538 (1850). — SCHMITT, Ann. **120**, 164 (1861). — GLUTZ u. SCHRANK, J. pr. [2] **2**, 223 (1870). — ROSE, Ztschr. Chem. **1871**, 234. — V. MEYER u. STÜBER, Ann. **165**, 164 (1872). — LIMPRICHT, Ann. **177**, 60 (1875); **221**, 203 (1883); **278**, 239 (1894). Ber. **20**, 1240 (1887); **25**, 75, 3477 (1892). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 77, 82, 84, 86 (1887).

Vierzehntes Kapitel.

Das Anilin und seine Derivate.

(Reduction von aromatischen Nitroverbindungen zu Aminen. — Das Anilin selbst. — Seine Alkyl-, Aldehyd- und Säurederivate. — Die im Kern substituirten Aniline.)

Von den Nitrokörpern, deren einfachste aromatische Vertreter den Gegenstand des vorhergehenden Kapitels bildeten, gelangt man durch Einwirkung passender Reductionsmittel zu den entsprechenden Amidoverbindungen:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Infolge der Leichtigkeit, mit welcher die Nitrokörper einerseits direct aus den Kohlenwasserstoffen entstehen, andererseits dem eben erwähnten Reductionsprocess unterliegen, werden die aromatischen Amine viel leichter zugänglich, als die analogen Verbindungen der Fettreihe (vgl. Bd. I, S. 236). Dementsprechend sind sie auch in weit grösserer Zahl bekannt und weit eingehender in ihrem Verhalten untersucht; kaum dürfte es irgend eine andere Körperklasse geben, auf deren Studium so viel Fleiss mit so grossem Erfolg verwendet wurde. Einen mächtigen Antrieb erhielt die Forschung auf diesem Gebiete insbesondere, als es sich zeigte, dass die aromatischen Amine durch mannigfaltige Processe in intensiv gefärbte Produkte umgewandelt werden können, und als die Industrie daher ihre Fabrikation in grösstem Massstabe unternahm. Mehrere aromatische Amine gehören heute zu den wichtigsten Zwischenprodukten der Theerfarbenindustrie.

Das einfachste aromatische Amin — Phenylamin, Amidobenzol oder *Aminobenzen* $C_6H_5 \cdot NH_2$, gewöhnlich aber **Anilin** genannt — ist zugleich auch das wichtigste. Zu Tausenden von Kilos wird es täglich in den Fabriken erzeugt; der Chemiker der Industrie wie des Laboratoriums hat es jederzeit zur Hand; zahllose Derivate hat man aus dem Anilin dargestellt. Die typischen Bildungsweisen und Eigenschaften der aromatischen Amine werden daher am zweckmässigsten zunächst am Beispiel des Anilins erläutert.

Bildungsweisen und Darstellung des Anilins.

Für das Anilin selbst, wie für die überwiegende Mehrzahl der aromatischen Amine bietet die **Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen** den einfachsten Weg zur Darstellung. Die Mittel, welche man zur Ausführung der Reaction:

$$X \cdot NO_2 + 6H = X \cdot NH_2 + 2H_2O$$

zur Verfügung hat, seien daher zunächst besprochen.



ZININ[1] war der Erste, dem die Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe gelang; er bediente sich des **Schwefelammoniums in alkoholischer Lösung**:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3H_2S = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Man führt diese Methode in der Regel derart aus, dass man in eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Nitrokörpers Schwefelwasserstoff einleitet (vgl. d. Vorschrift zur Darstellung von Metanitranilin, S. 217); für die Darstellung des Anilins und anderer einfacher aromatischer Amine wird sie indess heute kaum mehr benutzt; dagegen verwendet man sie noch für die Reduction von Polynitroverbindungen, wenn es sich darum handelt, die Nitrogruppen nur theilweise zu reduciren, theilweise aber unverändert zu lassen (vgl. S. 215); so kann man sehr bequem aus Metadinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ das Metanitranilin $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$ darstellen.

Die Industrie[2] hat sich einer von BÉCHAMP[3] aufgefundenen Reductionsmethode bemächtigt, welche in der Anwendung von **feinvertheiltem Eisen (Eisenfeile, gemahlenen Gussspähnen) in Gegenwart einer Säure** auf Nitroverbindungen beruht; BÉCHAMP benutzte **Essigsäure**, in der Technik verwendet man die billigere **Salzsäure**. Der Process kann für das Beispiel des Nitrobenzols durch die Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O + 3FeCl_2$$

ausgedrückt werden; allein man braucht eine viel geringere Säuremenge, als dieser Gleichung entspricht; es erklärt sich dies wahrscheinlich dadurch, dass bei Gegenwart eines Chlorids — in diesem Falle des anfangs gebildeten Eisenchlorürs — Nitrobenzol von fein vertheiltem Eisen und Wasser leicht und glatt entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2Fe(OH)_3$$

reducirt wird[4].

Technische Darstellung von Anilin[5]: In gusseiserne Cylinder, welche mit Rührwerk, Einfüllöffnungen und einem Rückflusskühler versehen sind, bringt man gemahlene Gusseisenspähne und verdünnte Salzsäure und lässt darauf das Nitrobenzol zufliessen; man leitet die Reaction durch Erwärmen mit Dampf ein und unterhält sie durch allmählichen Zusatz von Eisenspähnen. Nach Beendigung der Reaction neutralisirt man mit Kalk und treibt das Anilin mit Wasserdampf ab; das übergehende Destillat besteht aus ölig abgeschiedenem Anilin und einer wässerigen Anilinlösung; es wird durch Absitzen getrennt; das Anilin wird durch Destillation aus eisernen Blasen gereinigt, das „Anilinwasser" wieder zum Speisen der Kessel, welche den zum Abtreiben des Anilins dienenden Wasserdampf liefern, benutzt.

---

[1] Ann. **44**, 286 (1842).
[2] Vgl. CARO, Ber. **25**, 988 (1892). [3] Ann. ch. [3] **42**, 186 (1854).
[4] WOHL, Ber. **27**, 1436, 1815 (1894).
[5] Näheres vgl. in SCHULTZ' Chemie des Steinkohlentheers Bd. I (Braunschweig 1886), S. 291. — HARMSEN, Die Fabrikation d. Theerfarbstoffe u. ihrer Rohmaterialien (Berlin 1889), S. 59 ff.

Für Laboratoriumprocesse ist in der Regel am zweckmässigsten die von ROUSSIN[1] zuerst angewendete, meist sehr glatt verlaufende Reduction mit Zinn oder Zinnchlorür in Gegenwart von starker Salzsäure[2]; die Reaction kann durch Gleichungen, wie:

$$C_6H_5\cdot NO_2 + 3Sn \quad + 6HCl = C_6H_5\cdot NH_2 + 2H_2O + 3SnCl_2$$

oder: $$C_6H_5\cdot NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5\cdot NH_2 + 2H_2O + 3SnCl_4,$$

ausgedrückt werden; sie ist sehr allgemein verwendbar, für die Technik aber zu kostspielig. Bei schwer angreifbaren Nitrokörpern kann man die Reduction durch Zusatz von Alkohol erleichtern. Bei Verwendung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol lassen sich Polynitroverbindungen auch theilweise reduciren[3], z. B. Dinitrobenzol in Nitranilin überführen. Benutzt man eine titrirte Zinnchlorürlösung im Ueberschuss, so kann man nach Beendigung der Reduction das unverbrauchte Zinnchlorür durch Titration ermitteln und derart eine „quantitative Bestimmung der Nitrogruppen" ausführen[4].

Darstellung von Anilin im Laboratorium: Man bringt 90 g granulirtes Zinn und 50 g Nitrobenzol in einem geräumigen Kolben zusammen und fügt nun in kleinen Portionen starke Salzsäure zu, indem man durch zeitweilige Kühlung dafür sorgt; dass die Reaction nicht gar zu heftig wird. Nachdem die Reaction beendigt ist — man erkennt das Ende an dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruchs und daran, dass beim Verdünnen einer Probe des Reactionsgemisches mit Wasser keine Oeltröpfchen mehr zu sehen sind, —, fügt man Wasser hinzu, um das krystallinisch abgeschiedene Zinndoppelsalz des Anilins zu lösen, giesst die saure Lösung vom unverbrauchten Zinn ab, versetzt sie darauf mit einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge, wobei zunächst Zinnoxyd bezw. Zinnoxydul ausgefällt, dann aber grösstentheils wieder gelöst wird, und treibt das in Freiheit gesetzte Anilin nun mit Wasserdampf über. Das Destillat sättigt man mit Kochsalz — um die Löslichkeit des Anilins in der wässerigen Schicht zu vermindern — und führt das Anilin durch Schütteln mit einer geringen Menge Aether in ätherische Lösung über. Man trocknet letztere mit festem Kali oder Kaliumcarbonat — zum Trocknen von Basen darf man niemals Chlorcalcium verwenden, da sich dasselbe ebenso wie mit Ammoniak auch mit Aminbasen verbindet, —, giesst nach etwa 12 Stunden vom Trockenmittel ab, verjagt darauf den Aether (vgl. Bd. I, S. 196) und destillirt das rückständige Anilin für sich.

Dieses Verfahren ist für das Laboratorium in allen solchen Fällen das bequemste, wo die darzustellende Aminbase mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so muss man die Abscheidung der Base aus dem Reactionsgemisch auf andere Weise bewirken. Man kann z. B., nachdem man durch Natronlauge alkalisch gemacht und die Zinnoxyde durch weiteren Zusatz von Natronlauge grösstentheils wieder gelöst hat, die Base direct durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether in ätherische Lösung überführen. — Wenn sich bei der Reduction reichlich ein Zinndoppelsalz ausscheidet, so zieht man es aber in der Regel vor, dieses zu-

[1] Compt. rend. **52**, 797 (1861). — Vgl. ferner BEILSTEIN, Ann. **130**, 242 (1864).
[2] Näheres über ihre Ausführung vgl. in LASSAR-COHN's Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien (2. Aufl., Hamburg u. Leipzig 1893), S. 452 ff.
[3] KEKULÉ, Ztschr. Chem. **1866**, 695. — ANSCHÜTZ u. HEUSLER, Ber. **19**, 2161 (1886).
[4] LIMPRICHT, Ber. **11**, 35, 40 (1878). — SPINDLER, Ann. **224**, 288 (1884).

nächst durch Absaugen von der stark salzsauren Mutterlauge zu trennen, es darauf in viel heissem Wasser zu lösen und die Lösung durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Wasserbadwärme zu entzinnen; filtrirt man nun in der Hitze vom Schwefelzinn ab und dampft die zinnfreie Lösung ein — was bei leicht oxydirbaren Basen im Kolben und unter Durchleiten eines schwachen Stroms von Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure zu geschehen hat —, so krystallisirt bei genügender Concentration das Chlorhydrat der Base meist in sehr reiner Form aus; in vielen Fällen kann man seine Abscheidung noch durch Zusatz von Salzsäure vervollständigen, da viele Chlorhydrate in Wasser viel leichter als in Salzsäure löslich sind.

Nur selten führt man die Reduction von Nitrokörpern mit Zink (Zinkstaub oder Zinkspähnen) und Salzsäure[1] aus; das Verfahren hat den grossen Uebelstand, dass man eigenthümlicher Weise in vielen Fällen chlorhaltige Reductionsprodukte erhält[2].

Ausser der Reduction des Nitrobenzols hat man noch mehrere Bildungsweisen des Anilins kennen gelernt, die aber lediglich theoretisches Interesse besitzen.

So kann man aus Brombenzol[3] Anilin in geringer Ausbeute erhalten, wenn man es mit Chlorcalciumammoniak und überschüssigem Natronkalk auf 360—370° erhitzt.

Aus Benzolsulfosäure erhält man Anilin, wenn man ihr Kaliumsalz mit Natriumamid erhitzt[4].

Die Verwandlung von Phenol $C_6H_5(OH)$ in Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$ gelingt recht glatt durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak[5] auf etwa 330°. Die Herstellung von Aminen aus den entsprechenden Phenolen — hier nur theoretisch interessant — hat in manchen anderen Fällen auch erhebliche praktische Bedeutung[6] (vgl. β-Naphtylamin).

Auch der Austausch von Carboxyl gegen Amid lässt sich auf Umwegen bewirken, wie durch den folgenden Uebergang[7] von Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ in Anilin gezeigt wird; Benzoësäureester $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ liefert durch Einwirkung von Hydrazinhydrat $N_2H_4.H_2O$ das Benzoylhydrazin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, das durch salpetrige Säure in Benzoylazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot N\langle{N \atop N}$ (N-Ring: $N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$) verwandelt wird; letzteres geht nun beim Kochen mit Alkohol:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3 + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + N_2$$

in Phenylurethan über, das durch Spaltung mit Salzsäure Anilin liefert:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl + H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2.HCl + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

---

[1] Vgl. A. W. Hofmann, Ann. **55**, 201 (1895).

[2] Vgl. Kock, Ber. **19**, 1567 (1886).

[3] Merz u. Paschkowezky, J. pr. [2] **48**, 465 (1893).

[4] Jackson u. Wing, Ber. **19**, 902 (1886).

[5] Merz u. Weith, Ber. **13**, 1298 (1880). — Merz u. P. Müller, Ber. **19**, 2901 (1886).

[6] Vgl. Caro, Ber. **25c**, 994 (1892).

[7] Curtius, Ber. **27**, 781 (1894).

Ein anderer Uebergang von Benzoësäure in Anilin wird durch die folgenden Gleichungen (vgl. später BECKMANN'sche Umlagerung des Diphenylketoxims) veranschaulicht:

$$(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2Ca = CaCO_3 + C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5,$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2N\cdot OH = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5 + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5,$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot OH + NH_2\cdot C_6H_5.$$

Geschichte, Eigenschaften und Verhalten des Anilins.

Das Anilin ist im Jahre 1826 von UNVERDORBEN[1] entdeckt; er erhielt die Base bei der Destillation von Indigo und nannte sie „Krystallin“; später gewann FRITZSCHE[2] eine Base durch Destillation von Indigo mit starker Kalilauge und gab ihr den von dem spanischen Namen des Indigos „Anil“ abgeleiteten Namen „Anilin“. Erst 1843 zeigte A. W. HOFMANN[3], dass die aus dem Indigo erhältliche Base sowohl mit einem 1834 von RUNGE[4] im Steinkohlentheer aufgefundenen und „Kyanol“ genannten basischen Körper, wie auch mit dem „Benzidam“ identisch ist, welch' letzteres ZININ[5] kurz zuvor durch Reduction des Nitrobenzols dargestellt hatte. Die Constitution des Anilins als Amidoderivat des Benzols war dadurch bewiesen.

Die Menge des im Steinkohlentheer direct vorkommenden Anilins ist nur unbedeutend; doch gewann man, als man 1856 begann, das Anilin im Grossen darzustellen, zunächst die im Theer direct sich findende Base, verliess dieses Verfahren aber bald, um zu der Darstellung aus Benzol durch Vermittelung von Nitrobenzol überzugehen. Die jetzige Jahresproduktion an Anilin, Toluidin und ähnlichen Basen wird auf 8000 Tons angegeben[6].

Frisch destillirtes Anilin ist eine farblose, ölige, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit; am Licht und an der Luft färben sich die gewöhnlichen Anilinpräparate bald gelb bis braun; diese Färbung scheint auf der Gegenwart sehr geringer Mengen einer schwefelhaltigen Beimengung zu beruhen, welche durch Erhitzen mit Aceton in Form eines Condensationsproduktes entfernt werden kann; völlig reines Anilin bleibt auch bei längerem Stehen an der Luft wasserhell[7]. Anilin besitzt einen schwachen, charakteristischen Geruch. In der Kälte erstarrt[8] es und schmilzt dann bei -8^0; es siedet[9] bei $183-184^0$ und besitzt bei 16^0

---

[1] Pogg. **8**, 397 (1826).
[2] Ann. **36**, 84 (1840); **39**, 86 (1841). — Vgl. ERDMANN, J. pr. **20**, 457 (1840).
[3] Ann. **47**, 38 (1843).
[4] Pogg. **31**, 65, 513; **32**, 331 (1834).
[5] Ann. **44**, 286 (1842).
[6] CARO, Ber. **25c**, 989 Anm. (1892).
[7] HANTZSCH u. FREESE, Ber. **27**, 2529, 2966 (1894).
[8] LUCIUS, Ber. **5**, 154 (1872).

das specifische Gewicht[1] 1.024. Mit Wasser ist es nicht mischbar, doch etwas darin löslich; 100 Thle. einer Lösung von Anilin in Wasser enthalten bei 16° 3·11% Anilin, umgekehrt enthalten 100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin bei 25° 4·98% Wasser[2]; sehr reichlich löst sich Anilin in einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin[3]. In jedem Verhältniss mischbar ist es mit Alkohol, Aether, Benzol etc. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich sehr leicht.

Anilin besitzt den ausgesprochenen Charakter einer einsäurigen Base[4], aber nicht eines Alkalis. Es löst sich daher in Mineralsäuren, wie auch in organischen Säuren auf, indem es wasserbeständige Salze wie $C_6H_5 \cdot NH_2.HCl$ etc. bildet. Aber im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen (vgl. S. 43) zeigt es nicht alkalische Reaction gegen Lakmus und Phenolphtaleïn, vermag nicht Kohlensäure anzuziehen, und seine Salze reagiren sauer.

Unter den Anilinsalzen[5] ist zunächst das Chlorhydrat $C_6H_5 \cdot NH_2.HCl$ (salzsaures Anilin) zu erwähnen, welches auch fabrikmässig[6] dargestellt wird; löst man Anilin in starker Salzsäure auf, so erhält man nach dem Erkalten einen Krystallkuchen des Salzes, den man von der Mutterlauge durch Absaugen (im Grossen durch Abschleudern) trennt; es krystallisirt in grossen farblosen Blättern, schmilzt[7] bei 192° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelchlorid[5] $(C_6H_5 \cdot NH_2.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in gelbrothen Nadeln, ist in Aetheralkohol wenig, in Aether nicht löslich. Charakteristisch ist das in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer lösliche, in Aether unlösliche neutrale Sulfat $(C_6H_7N)_2H_2SO_4$; auch das Oxalat $(C_6H_7N)_2H_2C_2O_4$ ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Lösungen der Anilinsalze färben einen Fichtenspahn gelb.

Auch mit Metalloxyden und Metallsalzen bildet Anilin Verbindungen[8], wie $C_6H_5 \cdot NHg$, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2.ZnCl_2$ etc.

Zum Nachweis des Anilins benutzt man in der Regel zunächst sein Verhalten in wässeriger Lösung gegen eine Chlorkalklösung: noch in sehr verdünnter Lösung[9] tritt eine intensiv blauviolette Färbung auf, die aber nach einiger Zeit schmutzig wird. Löst man Anilin in concentrirter Schwefelsäure auf und rührt etwas Kaliumbichromat pulverförmig

---

[1] Brühl, Ann. **200**, 187 (1880). — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 221 (1880). — Neubeck, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 655 (1887). — Weegmann, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 237 (1888). — Jahn u. Möller, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 388 (1893).

[2] Alexejew, Ber. **10**, 708 (1877).

[3] Lidow, Ber. **16**, 2297 (1883).

[4] Vgl. Menschutkin, Ber. **16**, 316 (1893). — Lellmann u. Liebmann, Ann. **278**, 141 (1893).

[5] Vgl. A. W. Hofmann, Ann. **47**, 57 (1843).

[6] Vgl. Harmsen, Fabrikation d. Theerfarbstoffe u. ihrer Rohmaterialien (Berlin 1889), S. 73.

[7] Vgl. Pinner, Ber. **14**, 1083 (1881).

[8] Schiff, Compt. rend. **56**, 268, 491, 1095 (1863). — Foster, Ann. **175**, 30 (1875). — Lachowicz u. Bandrowsky, Monatsh. **9**, 512 (1888). — Pecci, Ber. **25 c**, 642 (1892).

[9] Vgl. übrigens Jacquemin, Ber. **9**, 1433 (1876).

ein, so erhält man eine schöne blaue Färbung[1]. Als primäres Amin kann man das Anilin leicht durch die sehr intensiv eintretende Isonitrilreaction (vgl. Bd. I, S. 238) charakterisiren. Da indess diese Reactionen in ähnlicher Weise auch von manchen anderen aromatischen Basen geliefert werden, so benutzt man zum sicheren Nachweis des Anilins zweckmässig den Siedepunkt der Base (183°) oder — bei kleineren Mengen — den Schmelzpunkt des Acetanilids (115°), welches man sehr leicht auch aus winzigen Mengen Anilin in einer zur Schmelzpunktsbestimmung ausreichenden Menge gewinnen kann (vgl. S. 187—188).

Wie das Anilin — der Prototyp der aromatischen Amine — sich von den aliphatischen Aminen erheblich in der Basicität (vgl. S. 169) unterscheidet, so verhält es sich auch in manchen Umwandlungen wesentlich abweichend.

Vor Allem ist hier das Verhalten gegen salpetrige Säure hervorzuheben. Es ist schon erwähnt worden (S. 44), dass die primären aromatischen Amine, sofern ihre Amidgruppe im Kern gebunden ist, allgemein durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen (Kap. 20):

$$C_6H_5\cdot NH_2.HCl + HNO_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot Cl + 2H_2O$$

übergeführt werden, während bei den aliphatischen, primären Aminen in der Regel die salpetrige Säure direct einen Austausch von Amid gegen Hydroxyl bewirkt.

Auch Schwefelkohlenstoff wirkt auf aromatische Amine anders ein, als auf aliphatische. Während aliphatische Amine in energischer Reaction Schwefelkohlenstoff in der Kälte fixiren, um dithiocarbaminsaure Aminsalze zu bilden (vgl. Bd. I, S. 238, 1066), wirken aromatische Amine auf Schwefelkohlenstoff meist in der Kälte kaum ein, reagiren dagegen sehr glatt beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung eines disubstituirten Thioharnstoffs:

$$2C_6H_5\cdot NH_2 + CS_2 = H_2S + (C_6H_5\cdot NH)_2CS.$$

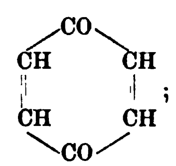
Andere Umwandlungen des Anilins, bei denen entweder die Amidgruppe oder der Benzolkern oder Beides wird verändert, vgl. weiter unten bei der speciellen Besprechung der zahlreichen Derivate, die aus dem Anilin gewonnen werden können.

Hier sei indess noch auf das sehr mannigfaltige Verhalten des Anilins gegen Oxydationsmittel[2] hingewiesen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man ziemlich be-

[1] Beissenhirz, Ann. **87**, 376 (1853).

[2] Vgl. A. W. Hofmann, Jb. **1863**, 415. — Glaser, Ann. **142**, 364 (1866). — Hoogewerf u. van Dorp, Ber. **10**, 1936 (1877); **11**, 1202 (1878). — Leeds, Ber. **14**, 1383 (1881). — Schunck u. Marchlewski, Ber. **25**, 3574 (1892). — Prudhomme, Bull. [3] **7**, 621 (1892). — Bamberger u. Meimberg, Ber. **26**, 496 (1893). — O. Fischer u. Trost, Ber. **26**, 3083 (1893).

trächtliche Mengen von Azobenzol $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$, indem daneben Ammoniak und Oxalsäure entstehen; unter passenden Bedingungen erhält man auch Nitrobenzol in geringer Menge. Wasserstoffsuperoxyd (bezw. Natriumsuperoxyd) in neutraler oder alkalischer Lösung liefert ebenfalls Nitrobenzol, Azobenzol, ferner auch Paraamidophenol. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht reichlich Chinon $C_6H_4O_2$ (Darstellungsweise desselben, vgl. unter Benzochinon):



häufig treten auch complicirtere Derivate des Chinons als Oxydationsprodukte des Anilins auf, so bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung das Dianilidochinonanilid $C_6H_2O(:N \cdot C_6H_5)(\cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Zum Chinon in Beziehung steht auch das „Anilinschwarz" — ein wichtiger Farbstoff, welcher durch Oxydation des Anilins unter mannigfachen Bedingungen, z. B. durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung, durch chlorsaure Salze bei Gegenwart gewisser Metallsalze, auch bei der Elektrolyse von Anilinsalzen, entsteht; durch energische Oxydation geht das Anilinschwarz in Chinon über.

Wenn sonach das Anilin gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich ist, so zeigt umgekehrt seine glatte Bildung aus Nitrobenzol unter der Einwirkung starker Reductionsmittel, dass es gegen reducirende Agentien erhebliche Widerstandskraft besitzt. In der That sind glatt verlaufende Umwandlungen des Anilins durch Reduction — etwa die Hydrirung zu dem auf anderem Wege gewonnenen Hexahydroanilin $C_6H_{11}(NH_2)$ — nicht bekannt. Doch sei erwähnt, dass man bei sehr energisch verlaufender Reduction des Nitrobenzols das Auftreten von Benzol und Ammoniak beobachtet[1] — Produkte, welche vielleicht einer weitergehenden Reduction des nascirenden Anilins entstammen.

Der Besprechung der zahlreichen Anilinderivate sei die folgende Eintheilung zu Grunde gelegt:

I. Anilinderivate, entstanden durch Einführung von einwerthigen Kohlenwasserstoffresten in die Amidgruppe [secundäre, tertiäre Amine und Ammoniumverbindungen, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Cl$ etc.].

II. Aldehydderivate des Anilins.

III. Säurederivate des Anilins [Anilide, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, $(C_6H_5 \cdot NH)_2CO$, $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot C_6H_5$ und Anilidosäuren, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$].

[1] Vgl. Scheurer-Kestner, Jb. 1862, 414.

IV. **Substitutionsprodukte** des Anilins, entstanden durch Eintritt von Halogenatomen, Nitroso-, Nitro- oder Sulfogruppen in den **Benzolkern**, und ihre Derivate [Beispiele: $C_6H_4Cl \cdot NH_2$, $C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$].

Die Homologen des Anilins werden im folgenden Kapitel behandelt.

Zahlreiche Forscher haben sich an der Erschliessung des grossen Gebiets der Anilinderivate betheiligt. Das Fundament aber legte A. W. HOFMANN[1] durch seine „Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen" (1846—1851), in denen er mit den bescheidenen Hülfsmitteln der damaligen Zeit arbeitend und noch nicht in der Lage, das Benzol geschweige denn das Anilin als industrielles Produkt beziehen zu können, bereits eine erstaunliche Fülle von Thatsachen feststellte, die zu den wichtigsten des ganzen Gebietes gehören.

I. Anilinderivate, entstanden durch Einführung von einwerthigen Kohlenwasserstoffresten in die Amidgruppe.

Das Anilin als primäre Base — und ebenso seine Homologen — geht durch Austausch seiner Amidwasserstoffatome gegen einwerthige Kohlenwasserstoffreste in **secundäre und tertiäre Basen** über. Man kann die durch Eintritt aliphatischer Reste entstehenden Basen, wie $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, als **„fett-aromatische Amine"** von den **„rein aromatischen Aminen"**, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, absondern. Die Glieder der beiden Gruppen sind im Verhalten und in den Bildungsweisen nicht unwesentlich von einander unterschieden und seien daher gesondert besprochen. Manche tertiären fett-aromatischen Amine können durch Addition von Halogenalkyl in quaternäre Ammoniumverbindungen, wie $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3J$, verwandelt werden.

A. Fett-aromatische Amine.

Die Einführung der Alkylreste in die Amidgruppe des Anilins gelingt leicht durch Behandlung von Anilin mit den Halogenalkylen[2]; man erhält ein Gemisch von unangegriffenem Anilin mit Mono- und Dialkylanilin; die Reaction verläuft ganz ähnlich der Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak (Bd. I, S. 229—230).

Dieser Methode bedient man sich zweckmässig im Laboratorium zur Darstellung von alkylirten Anilinen (vgl. S. 176 die Vorschrift zur Darstellung von Aethylanilin). Die Industrie[3] dagegen, welche grosser

[1] Ann. **57**, 265 (1846); **66**, 129 (1848); **67**, 61, 129 (1848); **70**, 129 (1848); **73**, 180 (1849); **74**, 1, 33, 117 (1850); **75**, 356 (1850); **79**, 11 (1851).

[2] Vgl. A. W. HOFMANN, Ann. **74**, 128 (1850). Ber. **10**, 591 (1877).

[3] Vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887 (Berlin 1888), S. 6 u. 22. — Vgl. auch POIRRIER u. CHAPPAT, Bull. **6**, 502 (1866). — KRÄMER u. GRODZKY, Ber. **13**, 1005 (1880). — HARMSEN, Fabrikation d. Theerfarbstoffe u. ihrer Rohmaterialien (Berlin 1889), S. 75 ff.

Mengen tertiärer, fett-aromatischer Amine bedarf, benutzt ein von Bardy ausgebildetes Verfahren, welches zwar auf dem gleichen Princip beruht, aber die Verwendung der fertigen Halogenalkyle vermeidet. Man erhitzt nämlich Anilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Methylalkohol (bezw. Aethylalkohol) in Autoklaven auf 180—200°, wobei man demgemäss die Wirkung nascirender Alkylchloride (bezw. Schwefelsäureester) ausnutzt:

$$C_6H_5\cdot NH_2.HCl + CH_3\cdot OH = C_6H_5\cdot NH_2 + CH_3\cdot Cl + H_2O$$
$$= C_6H_5\cdot NH(CH_3).HCl + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot NH(CH_3).HCl + CH_3\cdot OH = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2.HCl + H_2O.$$

Bei niederer Temperatur (125—150°) gelingt die Alkylirung, wenn man statt der Chlorhydrate die Bromhydrate oder Jodhydrate mit den Alkoholen erhitzt[1].

Wenn nach dieser Methode durch Einhaltung passender Bedingungen zwar die directe Darstellung tertiärer Amine — namentlich des Dimethylanilins — in fast reinem Zustand gelingt, so ist es doch meist nicht möglich, die Alkylirung derart zu leiten, dass sie bei der Bildung des secundären Amins stehen bleibt; vielmehr bildet sich neben dem secundären Amin stets in beträchtlicher Menge das tertiäre, während eine entsprechende Menge des primären Anilins unverändert bleibt. Man ist daher genöthigt, für die Reindarstellung des secundären Amins eine Trennung — am einfachsten vermittelst salpetriger Säure (vgl. Bd. I S. 231—232, Bd. II S. 176) oder auch vermittelst Benzolsulfochlorid (vgl. S. 133) — vorzunehmen. Von primären Aminen können secundäre Amine auch getrennt werden, wenn man zu ihrer ätherischen Lösung eine kalt bereitete, concentrirte, frische Metaphosphorsäurelösung zufliessen lässt; das primäre Amin wird als Metaphosphat ausgefällt, während das secundäre Amin in der Lösung bleibt[2].

Man besitzt indessen auch indirecte Methoden zur Darstellung von secundären Aminen, welche in vielen Fällen zu ihrer Reingewinnung empfehlenswerther sein werden. So kann man Methylanilin gewinnen[3], indem man Acetanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ in Form seiner Natriumverbindung mit Jodmethyl behandelt:

$$C_6H_5\cdot NNa\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3J = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 + NaJ$$

und das derart gebildete Methylacetanilid durch Alkali verseift:

$$C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 + KOH = C_6H_5\cdot NH(CH_3) + OK\cdot CO\cdot CH_3.$$

— Aus gewissen Aldehydderivaten des Anilins (vgl. S. 179) erhält man Monalkylaniline durch Reduction[4], z. B.:

$$2C_6H_5\cdot NH_2 + 2C_5H_{10}O = (C_6H_5\cdot N:C_5H_{10})_2 + 2H_2O$$
$$(C_6H_5\cdot N:C_5H_{10})_2 + 4H = 2C_6H_5\cdot NH\cdot C_5H_{11},$$

aus den α-Anilidofettsäuren (vgl. S. 205) durch trockene Destillation[5], z. B.:

$$C_6H_5NH_2 + C_2H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H + HBr,$$
$$C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H = CO_2 + C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5.$$

[1] Reinhardt u. Staedel, Ber. **16**, 29 (1883).
[2] Schlömann, Ber. **26**, 1023 (1893).
[3] Hepp, Ber. **10**, 327 (1877). — Vgl. ferner Pictet u. Crépieux, Ber. **21**, 1106 (1888).
[4] Vgl. v. Miller u. Plöchl, Ber. **25**, 2029, 2043 (1892).
[5] Bischoff u. Mintz, Ber. **25**, 2314 (1892).



Die Alkylderivate des Anilins sind ölige, destillirbare Flüssigkeiten, welche dem Anilin ähnlich riechen und ebenso wie das Anilin selbst mit 1 Aeq. Säure zu wasserbeständigen Salzen zusammentreten, aber nicht alkalisch reagiren. Analog den entsprechend constituirten, rein aliphatischen Aminen (vgl. Bd. I S. 238) unterscheiden sich die secundären Basen von den primären durch ihre Unfähigkeit, in Isonitrile und Senföle überzugehen, dagegen von den tertiären durch ihr Vermögen, mit salpetriger Säure Nitrosamine wie $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate wie $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ zu liefern.

Manche tertiären fett-aromatischen Amine unterscheiden sich indess von den tertiären aliphatischen Aminen wesentlich darin, dass sie mit salpetriger Säure ausserordentlich leicht und glatt reagiren, wobei das zum Stickstoffatom paraständige Wasserstoffatom des Benzolkerns austritt:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + OH \cdot NO = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + H_2O;$$

Näheres über diese wichtige Reaction und die Constitution der Reactionsprodukte vgl. S. 212—213, 221. Jenes Wasserstoffatom des Benzolkerns erweist sich überhaupt vielen Agentien gegenüber sehr beweglich und bedingt dadurch die grosse Reactionsfähigkeit der tertiären fettaromatischen Amine, die sehr häufig benutzt wird, z. B.:

$$2(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + COCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 2HCl$$

$$2 \quad „ \quad + CHO \cdot C_6H_5 = \{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4\}_2CH \cdot C_6H_5 + H_2O$$

etc.

Von grosser Wichtigkeit ist der Umstand, dass die Alkylreste der fett-aromatischen Amine verhältnissmässig leicht in Form von Alkylchloriden wieder abgespalten werden können[1]. Erhitzt man Dimethylanilin in einem Strome trockner Salzsäure gegen 180°, so entwickelt sich Chlormethyl, und es bleibt schliesslich Anilinchlorhydrat zurück:

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 . HCl + 2HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 . HCl + 2CH_3 \cdot Cl.$$

Derselbe Vorgang spielt sich offenbar zunächst ab, wenn die salzsauren Salze für sich in geschlossenen Gefässen auf höhere Temperatur (ca. 300°) erhitzt werden; allein die Reaction geht dann weiter, indem das nascirende Chloralkyl den Eintritt des Alkylrestes in den Benzolkern veranlasst, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5) . HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot Cl$$

$$= C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 . HCl;$$

so kommt eine Uebertragung der Alkylreste aus der Amidgruppe in den Benzolkern zu Stande[2]. In dieser höchst eigenthümlichen, von A. W. Hofmann u. Martius entdeckten „Wanderung der Alkylgruppen“

[1] Lauth, Ber. 6, 677 (1873). — A. W. Hofmann, Ber. 10, 600 (1877).

[2] A. W. Hofmann u. Martius, Ber. 4, 742 (1871). — A. W. Hofmann, Ber. 5, 704 (1872); 7, 526 (1874).

besitzt man eine auch technisch sehr wichtige Methode zur Darstellung von Anilinhomologen; Näheres vgl. S. 219, 227—228.

Die Abspaltung einer Alkylgruppe erfolgt auch sehr leicht bei der Einwirkung von Acetylbromid auf tertiäre Amine[1]. Während Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt, reagirt Acetylbromid mit Dimethylanilin unter starker Erwärmung, indem einerseits Methylacetanilid, andererseits Trimethylphenylammoniumbromid entsteht:

$$2\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + CH_3\cdot CO\cdot Br = C_6H_5\cdot N(CH_3)_3Br + C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3.$$

Unter den einzelnen fett-aromatischen Aminen ragt an praktischer Bedeutung das Dimethylanilin hervor; Dimethylanilin gehört zu den wichtigsten Zwischenprodukten der Theerfarbenindustrie; es dient zur Herstellung des Auramins, des Krystallvioletts, des Methylenblaus, Malachitgrüns etc. etc. In viel geringerem Umfang wird Diäthylanilin für die Farbentechnik verwendet; auch Monomethyl- und Monoäthylanilin werden zwar technisch hergestellt, aber bei weitem nicht in so grossen Mengen wie das Dimethylanilin.

Monomethylanilin[2] $C_6H_5\cdot NH(CH_3)$ *(Phenyl-methyl-amin)* (zur Darstellung vgl. S. 178) ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 193·5°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·976 und giebt im Gegensatz zu Anilin mit Chlorkalk keine Farbenreaction, mit Schwefelsäure kein krystallisirtes Sulfat.

Dimethylanilin[3] $C_6H_5\cdot N(CH_3)_2$ *(Phenyl-dimethyl-amin)* ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei +0·5°, siedet bei 193° und besitzt bei 20° das specifische Gewicht 0·957; seine Salze sind meist wenig krystallisationsfähig; das Platindoppelchlorid $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in rubinrothen Säulen oder wasserfrei in rothgelben Tafeln; das saure Oxalat $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$ bildet grosse, vierseitige, schiefe Tafeln vom Schmelzpunkt 139—140°; mit Chlorkalk färbt sich Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ganz reines Dimethylanilin — frei von Anilin und Methylanilin — stellt man am besten durch Destillation des Trimethylphenyliumjodids (vgl. S. 177) im Salzsäurestrom dar; das technische Dimethylanilin (vgl. S. 173) ist jetzt fast ganz rein und enthält nur sehr geringe Mengen von Monomethylanilin. Da Dimethylanilin (bezw. Diäthylanilin) bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, sich nicht erwärmt, Monomethyl- oder -äthyl-anilin dagegen unter erheblicher Erwärmung und Bildung

[1] Staedel, Ber. **19**, 1947 (1886).

[2] A. W. Hofmann, Ann. **74**, 150 (1850). Ber. **7**, 523 (1874); **10**, 592 (1877). — Hepp, Ber. **10**, 327 (1877). — Noelting u. Boasson, Ber. **10**, 795 (1877). — Pictet, Ber. **20**, 3422 (1887). — Pictet u. Crépieux, Ber. **21**, 1111 (1888). — Pecci, Ber. **25** c, 909 (1892).

[3] A. W. Hofmann, Ber. **5**, 705 (1872); **10**, 597 (1877). — Nietzki, Ber. **10**, 474 (1877). — E. u. O. Fischer, Ber. **11**, 2099 (1878). — Merrill, J. pr. [2] **17**, 286 (1878). — Reinhard u. Staedel, Ber. **16**, 29 (1883). — E. Fischer, Ann. **190**, 184 (1878). — Eisenberg, Ann. **205**, 265 (1880). — Brühl, Ann. **235**, 14 (1886). — Reverdin u. de la Harpe, Ber. **22**, 1004 (1889). — Giraud, Bull. [3] **1**, 691 (1889). — Harries, Ber. **27**, 701 Anm. (1894).

von Methyl- bezw. Aethylacetanilid reagirt, so kann man dies Verhalten zum Nachweis und bei Messung der Temperaturerhöhung (oder Titration des unverbrauchten Essigsäureanhydrids) auch zur quantitativen Bestimmung des Monoalkylanilins in technischen Dialkylanilinen benutzen[1]. — Sehr wichtig ist das Verhalten des Dimethylanilins gegen gelind oxydirende Mittel, wie Chloranil $C_6Cl_4O_2$, Kupferchlorid etc.; es geht in einen Triphenylmethanfarbstoff — das Methylviolett (vgl. dort), ein Gemisch von:

$$\overset{*}{C}\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot NH(CH_3)Cl \end{cases} \quad \text{und} \quad \overset{*}{C}\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\ Cl \end{cases}$$

— über; das Methankohlenstoffatom (*) wird bei diesem Process wahrscheinlich dadurch geliefert, dass Methylgruppen des Dimethylanilins zunächst in Form des zu Condensationsreactionen sehr geneigten Formaldehyds abgespalten werden; in der That kann man die Bildung des Formaldehyds bei Behandlung des Dimethylanilins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure nachweisen. — Ueber Einwirkung von salpetriger Säure etc. vgl. S. 174.

Monoäthylanilin[2] $C_6H_5\cdot NH(C_2H_5)$ *(Phenyl-äthyl-amin)* siedet bei 206°; spec. Gew. bei 18°: 0·954; Schmelzpunkt des sauren Oxalats: 181°. — **Diäthylanilin**[3] $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2$ *(Phenyl-diäthyl-amin)* siedet bei 216—217°; spec. Gew. bei 18°: 0·939.

Darstellung von Monoäthylanilin im Laboratorium: Man lässt ein Gemisch von 50 g Anilin mit 65 g Bromäthyl im Wasserbade am Rückflusskühler sieden, bis es fast vollständig krystallinisch erstarrt ist (1—2 Stunden), löst darauf in Wasser, verjagt das unverändert gebliebene Bromäthyl durch kurzes Kochen, übersättigt mit Natronlauge und schüttelt das nun abgeschiedene Basengemisch — Anilin, Mono- und Diäthylanilin — mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers löst man dasselbe wieder in überschüssiger Salzsäure (100 g rauchende Salzsäure und 500 g Wasser) und setzt zu der mit Eis gekühlten Lösung etwa 30 g Natriumnitrit. Während nun durch die Wirkung der nascirenden salpetrigen Säure in salzsaurer Lösung Anilin in wasserlösliches Diazobenzolchlorid, Diäthylanilin in ebenfalls lösliches salzsaures Nitrosodiäthylanilin übergeht, scheidet sich das Monoäthylanilin jetzt als Aethylphenylnitrosamin $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$ in Form eines dunklen Oeles ab. Man extrahirt dasselbe sofort mit Aether und führt es nach dem Verdampfen des Aethers durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Aethylanilin über, wobei man ganz ebenso verfahren kann, wie für die Reduction von Nitrobenzol zu Anilin (S. 166).

Durch Vereinigung mancher fett-aromatischer tertiärer Amine mit Jodalkylen entstehen **quaternäre Ammoniumjodide**[4]; so bildet sich

[1] Vgl. Vaubel, Cöthener Chem.-Ztg. **1893**, 465.

[2] A. W. Hofmann, Ann. **74**, 128 (1850). Ber. **7**, 527 (1874). — Elsbach, Ber. **15**, 690 (1882). — Pictet u. Crépieux, Ber. **21**, 1111 (1888).

[3] A. W. Hofmann, Ann. **74**, 136 (1850). — R. Schiff, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 383 (1887).

[4] Lauth, Bull. **7**, 448 (1867). — A. W. Hofmann, Ann. **79**, 11 (1851). Ber. **5**, 704 (1872). — Claus u. Rautenberg, Ber. **14**, 620 (1881). — Claus u. Howitz, Ber. **17**, 1324 (1884). — Merrill, J. pr. [2] **17**, 286 (1878). — Dafert, Monatsh. **4**, 496 (1883). — Geuther, Ann. **240**, 69, 87 (1887).

z. B. aus Dimethylanilin und Jodmethyl in sehr energischer Reaction das Trimethyl-phenylammoniumjodid $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3J$ — ein wohl krystallisirbares Salz, welches durch kalte, wässerige Alkalien nicht zersetzt wird, während Silberoxyd daraus die entsprechende, stark kaustische Ammoniumbase in Freiheit setzt; destillirt man das Jodid im Salzsäurestrom, so zerfällt es in Dimethylanilin und Jodmethyl; kocht man es längere Zeit mit starker Kalilauge, so wird ebenfalls Dimethylanilin unter Abspaltung von Methylalkohol zurückgebildet; erhitzt man das Jodid in geschlossenen Röhren über 200°, so entstehen durch Wanderung der Methylgruppen (vgl. S. 174) Dimethyltoluidine $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, Methylxylidine $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH(CH_3)$ und Amidotrimethylbenzol $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (vgl. S. 219).

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste der fett-aromatischen Amine und Ammoniumbasen können natürlich ebenso wie der Benzolkern (vgl. S. 213, 214) durch Substituenten in mannigfachster Weise verändert sein; so entstehen Verbindungen wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ (Anilidoalkohole), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Phenyltaurin) etc., auf deren Existenz hier nur hingewiesen werden kann.

B. Rein aromatische Amine.

Seinen Bildungsweisen und seinem Verhalten nach ist der typische Vertreter für die Gruppe der rein aromatischen, secundären Amine das **Diphenylamin**[1] $(C_6H_5)_2NH$ — eine 1864 von A. W. Hofmann entdeckte Base, welche gegenwärtig in grossen Mengen für die Farbenindustrie fabricirt wird; man bedient sich hierfür ihrer reichlichen Bildung beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf etwa 200°:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2.HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 + NH_4Cl.$$

Auch kann man Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilin in Gegenwart von Chlorzink (oder Chlorcalcium, Chlorantimon) darstellen:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OH \cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

— eine Reaction, welche vielfach variirt werden kann und für die Gewinnung mancher unsymmetrischer secundärer Amine, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, sehr zweckmässig ist. — Diphenylamin krystallisirt aus Ligroïn in weissen Blättchen, riecht schwach und blumenähnlich, schmilzt bei 54°, siedet bei 302° und ist in Wasser kaum, in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich. Die basische Natur des Diphenylamins ist durch den Eintritt einer zweiten Phenylgruppe gegenüber dem Anilin noch bedeutend abgeschwächt; zwar tritt das Diphenylamin mit starken Säuren

[1] A. W. Hofmann, Ann. **132**, 163 (1864). — De Laire, Girard u. Chapoteaut, Ztschr. Chem. **1866**, 438. — E. Kopp, Ber. **5**, 284 (1872). — Girard u. de Laire, Compt. rend. **74**, 1558 (1872). — Merz u. Weith, Ber. **6**, 1511 (1873); **13**, 1298 (1880). — Buch, Ber. **17**, 2634 (1884). — Merz u. Müller, Ber. **19**, 2901 (1886). — Graebe, Ann. **174**, 180 (1874); **238**, 363 (1887). — Herz, Ber. **23**, 2540 (1890). — Lobry de Bruyn, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 784 (1892).

noch zu Salzen zusammen, aber von Wasser werden diese Salze sofort zersetzt. Als secundäres Amin erweist sich das Diphenylamin durch die Fähigkeit zur Bildung eines Nitrosamins (vgl. S. 182—183). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es bei 300° noch nicht verändert, bei 320° aber theilweise in Anilin und Phenol gespalten. — Versetzt man die Lösung des Diphenylamins in concentrirter Schwefelsäure mit einer Spur von Salpetersäure, so tritt eine intensive Blaufärbung ein — eine zum Nachweis der Salpetersäure häufig gebrauchte, sehr empfindliche Reaction. — In der Farbenindustrie wird das Diphenylamin namentlich zur Darstellung orangegelber Azofarbstoffe (vgl. Diphenylaminorange und Metanilgelb, S. 265) verwendet.

Methyldiphenylamin[1] $(C_6H_5)_2N(CH_3)$ wird technisch gewonnen, indem man Diphenylamin mit Salzsäure und Methylalkohol in Autoklaven erhitzt. Es ist flüssig, siedet bei 292° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·048; seine Salze sind gegen Wasser nicht beständig; durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° wird es unter Abspaltung der Methylgruppe wieder in Diphenylamin verwandelt.

Rein aromatische, tertiäre Amine sind nur schwer zugänglich und bisher wenig untersucht.

Das **Triphenylamin**[2] $(C_6H_5)_3N$ — die denkbar einfachste Verbindung dieser Art — kann man in schlechter Ausbeute gewinnen, indem man in siedendem Diphenylamin Natrium auflöst und nun Brombenzol auf das Diphenylaminnatrium wirken lässt:

$$(C_6H_5)_2NNa + C_6H_5\cdot Br = NaBr + (C_6H_5)_3N.$$

Es krystallisiert aus Aether in grossen, pyramidalen Formen, schmilzt bei 127°, ist destillierbar und löst sich nur wenig in kaltem, nicht sehr leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol auf; seine Lösung in Eisessig wird durch Salpetersäure prächtig grün, bei mehr Salpetersäure unter Abscheidung von Flocken gelb gefärbt. Es ist keine Base mehr: selbst in Benzollösung vereinigt es sich mit Chlorwasserstoff nicht zu einem Chlorhydrat. Aus einem Vergleich des basischen Charakters beim Ammoniak, Anilin (S. 169), Diphenylamin (s. oben) und Triphenylamin erhellt besonders deutlich die negative Natur der Phenylgruppe (vgl. S. 43).

II. Aldehydderivate des Anilins[3].

(SCHIFF'sche Basen.)

Die Reactionsprodukte der Aldehyde auf das Anilin — zuerst von R. SCHIFF untersucht — haben in neuester Zeit eine schärfere Charakterisirung namentlich durch v. MILLER u. PLÖCHL erfahren.

[1] BARDY, Compt. rend. **73**, 751 (1871). — GIRARD, Jb. **1875**, 685. — GRA[illegible] Ann. **174**, 181 (1874). — GNEHM, Ber. **8**, 1043 (1875). — BRÜHL, Ann. **235**, 21 (18[illegible]

[2] MERZ u. WEITH, Ber. **6**, 1514 (1873). — HEYDRICH, Ber. **18**, 2156 (1885).

[3] R. SCHIFF, Ann. Suppl. **3**, 343 (1864). Ber. **12**, 298 (1879). — WALLACH, [illegible] **5**, 251 (1872). — AMATO, Ber. **9**, 198 (1876). — LIPPMANN u. STRECKER, Ber. **12**, [illegible]

Die aliphatischen Aldehyde reagiren mit Anilin sehr leicht unter Wärmeentwickelung und Austritt von Wasser; die im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\cdot CHO + NH_2\cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3\cdot CH:N\cdot C_6H_5$$

primär entstehenden Produkte konnten indess bisher nicht in reiner Form charakterisirt werden; wohl aber lässt sich ihre Bildung nachweisen, wenn man das Reactionsprodukt mit Blausäure behandelt; es entstehen dann durch Addition die krystallisirbaren Nitrile von Anilidosäuren:

$$CH_3\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + HCN = CH_3\cdot CH\cdot(CN)\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Wenn man diese primären, als Oele auftretenden Reactionsprodukte stehen lässt, so gehen sie durch Polymerisation in feste, krystallisirbare Basen über. Dieser Polymerisationsprocess verläuft aber bei den einzelnen Condensationsprodukten in zwei durchaus verschiedenen Richtungen.

In manchen Fällen bilden sich Verbindungen, welche sich als tertiäre Basen erweisen, indem sie bei der Behandlung mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid nicht in Acetyl- oder Benzoylderivate übergehen, sondern unter Bildung von Acetanilid bezw. Benzanilid gespalten werden. Durch Reduction können diese Basen unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in Alkylaniline übergeführt werden (vgl. S. 173). In diese Gruppe gehört das aus Formaldehyd und Anilin leicht erhältliche, schön krystallisirende **Anhydroformaldehydanilin** (Schmelpunkt 140°), welches nach seiner kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $(C_6H_5\cdot N:CH_2)_3$ besitzt und daher durch die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-N\cdot C_6H_5 & \\ C_6H_5\cdot N & & CH_2 \\ & CH_2-N\cdot C_6H_5 & \end{array}$$

ausgedrückt werden kann, ferner das **Anhydrovaleraldehydanilin** (Schmelzpunkt [illegible]), dessen Moleculargrösse der Formel $(C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_4H_9)_2$ entspricht.

In anderen Fällen dagegen erhält man dimoleculare Produkte, deren Verhalten zeigt, dass sie eine Imidgruppe im Molecül enthalten; durch Behandlung mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid liefern sie nämlich Acetyl- bezw. Benzoylderivate. Sie sind wahrscheinlich als Produkte einer aldolähnlichen Condensation (vgl. Bd. I, S. 371) aufzufassen:

$$C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_3 + C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle NH\cdot C_6H_5}{CH}\cdot CH_3$$

Sie gehen beim Erwärmen mit Säuren in Chinolinbasen über (vgl. „Chinaldinsynthesen"). Hierher gehört das dimoleculare **Aethylidenanilin** (wahrscheinliche Structurformel s. in obiger Gleichung) und das dimoleculare **Propylidenanilin** (vermuthlich $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2CH_3 \end{array}$).

[179]. — Leeds, Ber. **16**, 287 (1883). — G. Schultz, Ber. **16**, 2600 (1883). — Tollens, Ber. **17**, 657 (1884); **25**, 2904 (1892). — Wellington u. Tollens, Ber. **18**, 3298 (1885). — Pratesi, Ber. **18c**, 71 (1885). — Kolotow, Ber. **18c**, 611 (1885). — v. Miller u. Plöchl, Ber. **25**, 2020 (1892); **27**, 1281, 1296 (1894). — v. Miller, Ber. **25**, 2072 (1892). — Pulvermacher, Ber. **25**, 2762 (1892). — Eberhardt u. Welter, Ber. **27**, 1804 (1894).

Besonderes Interesse knüpft sich an den Umstand, dass man das dimoleculare Aethylidenanilin in zwei verschiedenen Modificationen vom Schmelzpunkt 126° und 85·5° erhält, welche beide secundären Charakter besitzen, unter Abspaltung von Anilin in Chinaldin übergehen und sich durch ihre ungleiche Löslichkeit trennen lassen; die niedrig schmelzende Modification lässt sich durch halbstündiges Erwärmen in ätherischer Lösung mit einer geringen Menge Jod, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung und durch andere Operationen in die hochschmelzende umwandeln; es scheint, dass in den beiden Modificationen zwei raumisomere Verbindungen vorliegen; dies wäre von Bedeutung für die Theorie der stereoisomeren Stickstoffverbindungen (Näheres vgl. bei den Oximen der aromatischen Aldehyde und Ketone).

Die Reaction der aromatischen Aldehyde (vgl. dort) auf Anilinbasen verläuft viel einfacher und führt zu den monomolecularen, gut krystallisirbaren Condensationsprodukten, wie $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ etc.

Im Vorstehenden sind Derivate besprochen, welche durch Zusammentritt von Aldehyden mit Anilinbasen im Verhältniss äquivalenter Mengen entstehen. Einem anderen Typus gehört das **Methylendiphenyldiimid** $CH_2(NH \cdot C_6H_5)_2$ an, das bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin in Gegenwart von alkoholischer Kalilösung entsteht, grosse tafelförmige Krystalle bildet, bei 64—65° schmilzt, bei etwa 210° unter geringer Zersetzung siedet, in Aether leicht löslich ist, beim Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von Anilin in Anhydroformaldehydanilin (S. 179) übergeführt und beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin zu Diamidodiphenylmethan umgewandelt wird:

H H —CH₂—

NH— CH₂—NH ⟶ NH₂ NH₂

Die Carbonylgruppe der einfachen Ketone ist den Anilinbasen gegenüber weit weniger reactionsfähig, als diejenige der einfachen Aldehyde; Aceton z. B. reagirt mit Anilin nicht in der Kälte. Dagegen reagirt Diacetyl mit Anilin sehr leicht unter Bildung der Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C:N \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ CH_3 \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array},$$

welche durch Säuren leicht wieder in Diacetyl und Anilin gespalten wird.

III. Säurederivate des Anilins.

Das grosse und an wichtigen Verbindungen reiche Gebiet der Säurederivate des Anilins sei in die folgenden Untergruppen eingetheilt:

A. Anilide der unorganischen Säuren,
B. „ „ aliphatischen Säuren,
C. „ „ Kohlensäure und Cyansäure,
D. Anilidoderivate der aliphatischen Säuren.

Die drei ersten Gruppen umfassen die „Anilide“, d. h. Verbindungen, welche sich von den Säurehydraten in analoger Weise wie die

Amide, also durch Austausch von Hydroxylgruppen gegen den Anilinrest $-NH \cdot C_6H_5$ ableiten, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$	$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$
Säurehydrat	Säureamid	Säureanilid;

sie können demnach auch als „phenylirte Säureamide" aufgefasst werden. Die letzte Gruppe enthält solche Verbindungen, deren Anilinrest nicht in die Carboxylgruppe, sondern in den Kohlenwasserstoffrest des Säuremoleculs eingreift, wie:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H\,,\quad C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \text{ etc.}$$

Die Anilinderivate aromatischer Säuren sind bei den einzelnen Säuren dieser Art behandelt.

A. Anilide der unorganischen Säuren.

Anilide der schwefligen Säure und Schwefelsäure: **Thionylanilin**[1] $C_6H_5 \cdot N:SO$ entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Thionylchlorid in Benzollösung. Es bildet eine gelbe, in dicken Schichten gelbrothe Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch, siedet bei 200° fast unzersetzt, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·236, wird von Wasser und verdünnten Säuren nur langsam, rasch und unter starker Erhitzung von wässerigen Alkalien zersetzt, indem Anilin und schwefligsaures Salz entsteht. — **Phenylsulfaminsäure**[2] $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot OH$ erhält man in Form ihres Bariumsalzes, wenn man Chlorsulfonsäure (1 Mol.) zu einer kalt gehaltenen Lösung von Anilin (3 Mol.) in Chloroform zufliessen lässt und den sich ausscheidenden Niederschlag von salzsaurem Anilin und phenylsulfaminsaurem Anilin mit Baryt zersetzt. Das Bariumsalz $(C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ scheidet sich beim raschen Erkalten einer wässerigen Lösung in glänzenden Blättern aus, ist in Wasser leicht löslich, kann ohne Zersetzung beliebig lange mit Wasser gekocht werden, zerfällt aber bei Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zur Lösung schon allmählich in der Kälte, rasch beim Kochen in Anilin, Schwefelsäure und Bariumsulfat.

Grosses Interesse bieten die Anilide der salpetrigen Säure und der Salpetersäure.

Phenylnitrosamin[3] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ (Isodiazobenzol) kann als Anilid der salpetrigen Säure betrachtet werden. Die Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung hätte man vor Kurzem noch angezweifelt, da die Fähigkeit zur Bildung von Nitrosaminen durch directe Einwirkung von salpetriger Säure nur bei secundären Aminen beobachtet war (vgl. Bd. I, S. 231—232, 238—239). Neuerdings ist indessen von Schraube u. Schmidt eine äusserst interessante Substanz aufgefunden worden welche von ihren Entdeckern als Phenylnitrosamin angesprochen wird. Sie entsteht in Form ihres Kaliumsalzes $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$, wenn man eine

[1] A. Michaelis u. Herz, Ber. **23**, 3480 (1890); **24**, 745 (1891). — Michaelis, Ann. **274**, 201 (1893).

[2] J. Wagner, Ber. **19**, 1157 (1886). — W. Traube, Ber. **23**, 1653 (1890); **24**, 360 (1891). — Paal u. Kretschmer, Ber. **27**, 1244 (1894).

[3] Schraube u. Schmidt, Ber. **27**, 514 (1894). — Bamberger, ebenda 1179, 2582. — Hantzsch, ebenda 1702.

15-procentige Lösung von Diazobenzolchlorid bei 0° in etwa die anderthalbfache Menge einer 75-procentigen Kalilauge einrührt und das Gemisch möglichst rasch auf 130—140° erhitzt; das Kaliumsalz bildet sich dabei nach SCHRAUBE u. SCHMIDT aus dem zunächst entstandenen Diazobenzolkalium durch Aenderung der Structur:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot OK \quad \rightarrow \quad C_6H_5 \cdot NK \cdot NO;$$

über eine andere Deutung des Vorgangs und eine demensprechend veränderte Auffassung der Constitution des Reactionsproduktes vgl. Kap. 20. Phenylnitrosaminkalium scheidet sich beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Aether in silberglänzenden Blättern aus, reagirt mit Jodmethyl glatt unter Bildung des Phenylmethylnitrosamins $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NO$ (s. S. 183) und liefert, mit alkalischen Phenollösungen zusammengebracht, im Gegensatz zu den Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe. Das freie Phenylnitrosamin ist nicht beständig; versetzt man das Kaliumsalz mit irgend einer Säure, so tritt fast momentan Umlagerung ein, und es entsteht das entsprechende Diazosalz, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NK \cdot NO + 2HCl \;=\; C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + KCl + H_2O.$$

(Beständiger ist das p-Nitrophenylnitrosamin, vgl. S. 216—217).

Die Umlagerung der gewöhnlichen Diazoverbindungen zu Isodiazoverbindungen — d. h. Verbindungen von der Art der eben beschriebenen Substanz, die mit alkalischen Phenollösungen nicht oder jedenfalls nur langsam Farbstoffe liefern, durch Säuren aber leicht wieder in echte Diazoverbindungen verwandelt werden — entdeckte an anderen Beispielen und unabhängig von SCHRAUBE u. SCHMIDT auch BAMBERGER[1]; ihm gelang es auch nachzuweisen, dass die primären aromatischen Amine unter geeigneten Bedingungen — bei Ausschluss von Mineralsäuren — direct durch salpetrige Säure in solche Isodiazoverbindungen übergeführt werden (Weiteres vgl. Kap. 20).

Weit länger bekannt sind die Salpetrigsäurederivate der secundären Anilinbasen, welche leicht durch Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf die saure Lösung der Basen entstehen:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 + NO \cdot OH \;=\; C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_3 + H_2O$$
$$(C_6H_5)_2NH + NO \cdot OH \;=\; (C_6H_5)_2N \cdot NO + H_2O,$$

sich als Oele oder krystallinische Körper abscheiden und häufig zur Charakterisirung und Isolirung der secundären Anilin-Abkömmlinge benutzt werden. Sie sind für sich nicht destillirbar; durch gelinde Reductionsmittel können sie in secundäre Hydrazine verwandelt werden:

$$(C_6H_5)_2N \cdot NO + 2H_2 \;=\; (C_6H_5)_2N \cdot NH_2 + H_2O,$$

während kräftige Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) die Nitroso-

[1] Ber. **27**, 679, 1948 (1894).

gruppe abspalten und wieder das entsprechende secundäre Amin erzeugen (vgl. die Darstellung von Aethylanilin S. 176). Beim Schmelzen mit Kali wird ein Theil des angewendeten Alkylphenylnitrosamins $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot R$ in salpetrige Säure und Alkylanilin $C_6H_5 \cdot NHR$ gespalten, ein anderer Theil unter Aboxydation des Alkylrestes in Phenylnitrosamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ verwandelt[1].

Erwärmt man die Nitrosamine mit Phenol und Schwefelsäure gelinde, giesst darauf in Wasser und übersättigt mit Alkali, so erhält man eine prächtig königsblaue Lösung[2] (LIEBERMANN'sche Reaction).

Ein sehr interessantes Verhalten der Nitrosamine von secundären aromatischen Basen haben Untersuchungen von O. FISCHER u. HEPP[3] kennen gelehrt; unter dem Einfluss alkoholischer Salzsäure erleiden sie eine Umlagerung, die Nitrosogruppe tauscht mit dem paraständigen Wasserstoffatom des Benzolkerns den Platz, z. B.:

```
   N(NO)·CH3                    NH·CH3
H /      \ H                 H /      \ H
  |       |       -- ➤         |       |        (vgl. über die
H \      / H                 H \      / H        Constitution
      H                           NO              S. 212);
```

die Reaction verläuft auch unter dem Einfluss von alkoholischer Bromwasserstoffsäure glatt, dagegen nicht durch Einwirkung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Sie bietet ein Beispiel für die sehr häufig beobachtete Erscheinung, dass Substituenten der Amid- oder Hydroxylgruppe ihre Plätze mit para- oder orthoständigen Wasserstoffatomen des Benzolkerns auswechseln (vgl. S. 184, 185, 190, 219, 236—237 etc).

Phenylmethylnitrosamin[4] $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ ist ein hellgelbes Oel, erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt dann bei + 12—15°. — **Phenyläthylnitrosamin**[5] $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ ist ein schwach gelbliches Oel, riecht bittermandelähnlich, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. — **Diphenylnitrosamin**[6] $(C_6H_5)_2N \cdot NO$ bildet blassgelbe, prächtige Krystalle, schmilzt bei 66·5°, ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leicht löslich.

Phenylnitramin[7] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$. Eine Substanz, welche höchstwahrscheinlich im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ als Anilid der Salpetersäure und demgemäss als einfachstes aromatisches Glied

---

[1] BAMBERGER, Ber. **27**, 1179 (1894).

[2] Vgl. C. LIEBERMANN, Ber. **7**, 248 (1874). — V. MEYER u. JANNY, Ber. **15**, 1529 (1882).

[3] Ber. **19**, 2991 (1886); **20**, 1247 (1887).

[4] E. FISCHER, Ann. **190**, 151 (1878). — REVERDIN u. DE LA HARPE, Ber. **22**, 1006 (1889). — BAMBERGER, Ber. **27**, 373 (1894).

[5] GRIESS, Ber. **7**, 218 (1874).

[6] O. N. WITT, Ber. **8**, 855 (1875). — E. FISCHER, Ann. **190**, 174 (1878). — v. ROTHENBURG, Ber. **26**, 2060 (1891). — v. PECHMANN u. FROBENIUS, Ber. **27**, 655 (1894).

[7] BAMBERGER u. STORCH, Ber. **26**, 471 (1893). — BAMBERGER u. LANDSTEINER, Ber. **26**, 482 (1893). — BAMBERGER, Ber. **27**, 359, 584, 668, 915, 1181, 1274, 2601 (1894). — HINSBERG, Ber. **25**, 1092 Anm. (1892). — Vgl. auch HANTZSCH, Ber. **27**, 1729 (1894).

der von Franchimont entdeckten Klasse der Nitroamine (vgl. Bd. I, S. 239) aufzufassen ist, wurde kürzlich von Bamberger u. Storch aufgefunden und von Bamberger mit Storch und Landsteiner sehr eingehend untersucht. Sie wurde zunächst durch Oxydation des Diazobenzols in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid oder Kaliumpermanganat erhalten und mit Rücksicht auf diese Bildung und ihre sauren Eigenschaften Diazobenzolsäure genannt; bei dieser Entstehung ist vielleicht als erste Reactionsphase die Umlagerung des Diazobenzols in Phenylnitrosamin (Isodiazobenzol) durch Alkali (vgl. S. 181—182) anzunehmen, welches dann der Oxydationswirkung anheimfällt; seit der Auffindung des Phenylnitrosamins hat es sich gezeigt, dass es für die Darstellung des Phenylnitramins zweckmässiger ist, das Nitrosamin zunächst als Kaliumsalz zu isoliren und dann mit Ferricyankalium zu oxydiren. Phenylnitramin bildet sich ferner (neben Diazobenzolnitrat, Diazoamidobenzol, Nitranilinen) durch Einwirkung von Stickstoffpentoxyd (N_2O_5) auf eine ätherische Anilinlösung bei -20^0 und (neben Nitrosobenzol, Phenyl-nitroso-hydroxylamin, Azobenzol, Chinon etc.) bei der Zersetzung von Diazobenzolperbromid mit wässerigem Alkali:

$$C_6H_5 \cdot NBr \cdot NBr_2 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2 + 3HBr.$$

Es krystallisirt aus Petroleumäther in silberweissen, lebhaft perlmutterglänzenden, schuppenförmigen Blättchen, schmilzt bei 46—46·5°, verpufft bei etwa 100°, wobei Stickstoff, Kohlensäure, salpetrige Säure, Nitraniline und Nitrophenole entstehen, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, röthet Lakmus und löst sich spielend leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. Das Bariumsalz $(C_6H_5N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich und bildet silberweisse Kryställchen. Das Phenylnitramin ist gegen Mineralsäuren äusserst empfindlich und wird von ihnen schon in der Kälte zu Orthonitranilin (daneben auch Paranitranilin) umgelagert:

```
      NH(NO2)                    NH2
    H/     \H                  H/   \NO2
    |       |      ——→         |     |         (vgl. S. 183);
    H\     /H                  H\   /H
        H                         H
```

dieselbe Umlagerung erleidet es auch durch längere Belichtung. Dagegen lässt es sich mit wässerigen Alkalien tagelang ohne Veränderung kochen; erst durch Schmelzen mit Kali bei 230—290° wird Anilin unter Bildung von Kalium-nitrat und -nitrit abgespalten. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht hauptsächlich Diazobenzol, durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung zunächst Phenylnitrosamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$, dann Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$. Chlorkalklösung scheidet aus der essigsauren Lösung eine ölige Substanz ab,

welche aus Jodkalium Jod frei macht, nach einigem Stehen aber unter Bildung von Chlornitranilin durchaus verändert ist:

$$C_6H_5\cdot NH(NO_2) \longrightarrow C_6H_5\cdot NCl(NO_2) \longrightarrow C_6H_3(NH_2)(NO_2)Cl.$$

Aus dem Natriumsalz des Phenylnitramins erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl das **Phenylmethylnitramin** $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ (α-Diazobenzolsäuremethylester, Schmelzpunkt 38·5—39·5°), welches durch Umlagerung mit Säuren o- und p-Nitromethylanilin $C_6H_4(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$, durch Reduction unter vorübergehendem Auftreten von Phenylmethylnitrosamin $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NO$ schliesslich Phenylmethylhydrazin $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$ liefert. Aus dem Silbersalz dagegen wird durch Behandlung mit Jodmethyl ein Produkt erhalten, welches hauptsächlich aus einem isomeren Ester (β-Diazobenzolsäuremethylester) besteht, der im Gegensatz zum Phenylnitramin selbst und zum Phenylmethylnitramin sehr unbeständig ist, sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden vollständig zersetzt und beim Erwärmen mit Mineralsäuren stürmisch ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxyd entwickelt; ihm kommt vermuthlich die Structurformel:

$$C_6H_5\cdot N{=}N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\cdot CH_3\end{matrix} \quad \text{zu.}$$

Unter den Anilinderivaten der phosphorigen Säure und Phosphorsäure[1] sei das **Phosphazobenzolchlorid** $C_6H_5\cdot N:P\cdot Cl$ hervorgehoben, welches unter der allerdings noch nicht bewiesenen Voraussetzung, dass seine Moleculargrösse obiger Formel entspricht, als analog dem Diazobenzolchlorid $C_6H_5\cdot N:N\cdot Cl$ erscheint; es entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid, krystallisirt aus Benzol in farblosen Prismen, schmilzt bei 136—137° zu einer farblosen Flüssigkeit, zersetzt sich mit Wasser in salzsaures Anilin und phosphorige Säure und tauscht seinen Chlorgehalt beim Erwärmen mit Anilin oder Natriumalkoholaten in Benzollösung gegen die Reste $—NH\cdot C_6H_5$, $—O\cdot C_2H_5$ etc. aus.

Silicotetraphenylamid[2] $Si(NH\cdot C_6H_5)_4$ entsteht durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Anilin in Benzollösung, bildet monokline Krystalle, schmilzt bei 137° bis 138°, lässt sich ohne Zersetzung bis auf 210° erhitzen, ist in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich und wird von Alkohol und Wasser zersetzt.

---

[1] Tait, Ztschr. Chem. **1865**, 648. — H. Schiff, Ann. **101**, 302 (1857). — Jackson u. Menke, Ber. **17c**, 324 (1884). — A. Michaelis u. v. Soden, Ann. **229**, 334 (1885). — Michaelis u. Schulze, Ber. **26**, 2937 (1893); **27**, 2572 (1894). — Michaelis u. Schröter, Ber. **27**, 490 (1894).

[2] Reynolds, Journ. Soc. **55**, 474 (1889).

B. Anilide der aliphatischen Säuren.

Unter den Aniliden[1] kann man unterscheiden:

1. solche, deren Stickstoffatom neben dem Phenylrest nur einen Säurerest bindet, also noch eine Valenz durch Wasserstoff gesättigt enthält, z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.
2. solche, deren Stickstoffatom ausser dem Phenylrest noch einen zweiten Kohlenwasserstoffrest und einen Säurerest bindet, z. B. $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$.
3. solche, deren Stickstoffatom zwei Säurereste bindet, z. B. $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$.

Die **Anilide der ersten Gruppe** (einfache Anilide) entstehen mit grosser Leichtigkeit durch Erhitzen von Anilin mit den Säurehydraten, z. B.

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OH \cdot CO \cdot CH_3 = H_2O + C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3;$$

bei diesem Vorgang hat man natürlich zuerst Salzbildung anzunehmen; er entspricht der Bildung von Säureamiden durch Erhitzen von Ammoniumsalzen (vgl. Bd. I, S. 366), verläuft aber meist viel leichter und glatter[2]. So bildet sich Formanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO$ schon sehr reichlich und rasch beim Kochen von Anilin mit verdünnter wässeriger Ameisensäure; Essigsäure wirkt bedeutend schwächer, als Ameisensäure, und muss in concentrirtem Zustand für die Darstellung von Acetanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. S. 187) verwendet werden.

Rascher, als durch Behandlung mit den Säurehydraten, kann man das Anilin durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride in Anilide überführen.

Auch aus Säureestern[3] und aus Säureamiden[4] entstehen durch Einwirkung von Anilin die entsprechenden Anilide.

Die Anilide sind farblose, gut krystallisirbare Verbindungen, in kaltem Wasser schwer löslich, zum Theil unzersetzt destillirbar. Durch Einwirkung von Alkalien oder von Säuren können sie wieder in ihre Componenten zersetzt werden, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + KOH = C_6H_5 \cdot NH_2 + KO \cdot CO \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + HCl + H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2.HCl + HO \cdot CO \cdot CH_3;$$

Kochen mit Wasser allein bewirkt diese Spaltung noch nicht.

Alle einfachen Anilide geben, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit etwas gepulvertem Kaliumbichromat versetzt, rothe oder violette Färbungen[5]; von der ähnlichen Farbenreaction der Phenylhydrazide (vgl.

---

[1] Vgl. Gerhardt, Ann. **60**, 308 (1846).

[2] Versuche über den Verlauf der Anilidbildung vgl. bei Menschutkin, J. pr. [2] **26**, 208 (1882). Ber. **15**, 2502 (1882). — L. Meyer, Ber. **15**, 1977 (1882). — Tobias, ebenda, 2443, 2866.

[3] Vgl. Hjelt, Jb. **1887**, 1535. [4] Kelbe, Ber. **16**, 1199 (1883).

[5] Tafel, Ber. **25**, 412 (1892). — Vgl. v. Pechmann, ebenda 3195 Anm.

Kap. 20) unterscheidet sich diese Reaction dadurch, dass sie durch Eisenchlorid nicht hervorgerufen wird.

Die Anilide bilden Metallverbindungen (vgl. Bd. I, S. 370, 374); einige dieser Metallverbindungen reagiren mit Halogenalkylen derart, dass man aus der Constitution des Alkylirungsprodukts schliessen müsste, das Metallatom sei an Stickstoff gebunden gewesen, z. B.:

$$C_6H_5\cdot NNa\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot J = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3;$$

andere liefern Alkylderivate, deren Alkylrest zweifellos an Sauerstoff gebunden ist (vgl. unten Formanilid):

$$C_6H_5\cdot N{=}CH\cdot OAg + CH_3J = AgJ + C_6H_5\cdot N{=}CH\cdot O\cdot CH_3;$$

und scheinen sich daher von phenylirten Imidsäuren — desmotropen Formen der Säureanilide (vgl. Bd. I, S. 1023—1024) — abzuleiten:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ O \end{matrix} \!\!>\! C-H \dashrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ Ag\cdot O \end{matrix} \!\!>\! C-H.$$

Formanilid[1] $C_6H_5\cdot NH\cdot CHO$ schmilzt bei 46°; vermischt man seine Lösung in 85-proc. Weingeist mit der ebenfalls in Alkohol gelösten, äquivalenten Menge Natron, so scheidet sich das Natriumsalz in schönen, glänzenden Blättchen aus; durch Wasser wird dasselbe zersetzt. Das Natriumsalz liefert durch Einwirkung von Jodmethyl Methylformanilid, das bei der Verseifung in Methylanilin übergeht und demnach $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CHO$ zu formuliren ist. Dagegen entsteht aus dem Silbersalz (weisser, amorpher Niederschlag) durch Umsetzung mit Methyljodid Methylisoformanilid $C_6H_5N:CH\cdot OCH_3$ (Oel vom Siedepunkt 196—198°), dessen Structur sich daraus ergiebt, dass es mit Anilin unter Bildung von Diphenylmethenylamidin $C_6H_5\cdot N: CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ reagirt.

Acetanilid[2] $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Phenylacetamid) besitzt eine besonders hervorragende Bedeutung in vielen Richtungen; so wird es als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Anilin-Substitutionsderivaten (vgl. S. 205—206) ausserordentlich häufig gebraucht; man gewinnt es im Laboratorium, indem man 2 Th. Anilin mit 3 Th. Eisessig 8—10 Stunden unter Rückfluss am Luftkühlrohr sieden lässt; man giesst dann

[1] Gerhardt, Ann. **60**, 310 (1846). — A. W. Hofmann, Ann. **142**, 121 (1866). Jb. **1865**, 410. — Tobias, Ber. **15**, 2443, 2866 (1882). — Wallach u. Wüsten, Ber. **16**, 145 (1883). — Gasiorowsky u. Merz, Ber. **18**, 1002 (1885). — Pictet u. Crépieux, Ber. **21**, 1106 (1888). — Comstock, Ber. **23**, 2274 (1890). — Comstock u. Kleeberg, Ber. **23c**, 659 (1890). — Comstock u. Wheeler, Ber. **25c**, 281 (1892).

[2] Gerhardt, Ann. **87**, 164 (1853). — Williams, Ann. **131**, 288 (1864). — Städeler u. Arendt, Jb. **1864**, 425. — Bunge, Ann. Suppl. **7**, 122 (1869). — Oppenheim u. Pfaff, Ber. **7**, 624 (1874). — Noelting u. Weingärtner, Ber. **18**, 1340 (1885). — Seifert, Ber. **18**, 1355 (1885). — Cahn u. Hepp, Pharm. Centralhalle **27**, 415 (1886). — Knorr, Ann. **245**, 375 Anm. (1888). — Pictet u. Crépieux, Ber. **21**, 1111 (1888). — Jaffé u. Hilbert, Ztschr. f. physiol. Chem. **12**, 295 (1888). — Reissert, Ber. **23**, 2243 (1890). — Kay, Ber. **26**, 2854 (1893). — Hantzsch, Ber. **27**, 2533 (1894). — Schär, Arch. f. Pharm. **232**, 249 (1894). — Périer, Compt. rend. **119**, 90 (1894).

die Reactionsmasse entweder in Wasser und krystallisirt das dadurch abgeschiedene Acetanilid aus heissem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol um; oder man destillirt das Reactionsgemisch, wobei zunächst Wasser, Essigsäure und Anilin bis 190° übergehen, während das Acetanilid von etwa 280° an destillirt. Acetanilid krystallisirt aus Wasser in grossen, farblosen Blättern, schmilzt bei 115° und siedet bei 304° (corr.); es löst sich in 189 Th. Wasser von 6°, in etwa 18 Th. siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Im Jahre 1886 wurde es von CAHN u. HEPP als ein ausgezeichnetes Antipyreticum erkannt; seitdem wird es als Arzneimittel unter dem Namen „Antifebrin" vielfach gebraucht und für diesen Zweck technisch hergestellt; im Grossen bereitet man es durch Erhitzen von Anilin mit Eisessig in Autoklaven. Das Verhalten des Acetanilids im thierischen Stoffwechsel hat sich als verschiedenartig für Herbivoren und Carnivoren herausgestellt; während es bei Kaninchen zu Paraamidophenol oxydirt wird, wird es bei Hunden der Hauptmenge nach in Ortho-Carbamidophenol:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C\cdot OH$$

verwandelt (vgl. S. 225—226). — Mit Chlorwasserstoff tritt Acetanilid zu lockeren Verbindungen $C_8H_9NO.HCl$ und $(C_8H_9NO)_2HCl$ zusammen, die gegen Wasser nicht beständig sind. Von seinen Metallderivaten sind die Natriumverbindung $C_6H_5\cdot NNa\cdot CO\cdot CH_3$ (gegen Wasser nicht beständig) und die Quecksilberverbindung $(C_8H_8NO)_2Hg$ untersucht.

Oxalsäurederivate[1]. Oxanilsäure $OH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht als Anilinsalz durch Erhitzen von 20 g Anilin mit 25 g wasserfreier Oxalsäure auf 130—140°, schmilzt bei 149—150°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich, reagirt sauer und liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid Phenylisocyanat durch Zersetzung des zuerst entstehenden Chlorids:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot Cl = C_6H_5\cdot N{:}CO + CO + HCl.$$

— Oxanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin auf 160—180°, schmilzt bei 252° (corr.), siedet oberhalb 360° fast unzersetzt, ist in kochendem Wasser nicht, in kochendem Weingeist wenig, in Benzol leichter löslich.

Bernsteinsäurederivate[2]. Succinanilsäure $OH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 148·5°, Succinanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bei 227°. Succinanil $C_4H_4O_2{:}N\cdot C_6H_5$ bei 156°.

[1] GERHARD, Ann. **60**, 308 (1846). — LAURENT u. GERHARD, Ann. **68**, 15 (1848). — A. W. HOFMANN, Ann. **73**, 180 (1849). — CLAUS, Ztschr. Chem. **1868**, 158. — KLINGER, Ann. **184**, 261 (1877). — O. ASCHAN, Ber. **21c**, 288 (1888); **23**, 1820 (1890). — WISLICENUS u. SPIRO, Ber. **22**, 3350 Anm. (1889). — REISSERT, Ber. **23**, 2245 (1890). — A. G. PERKIN, Journ. Soc. **61**, 459 (1892). — BISCHOFF u. WALDEN, Ann. **279**, 59 (1894).

[2] LAURENT u. GERHARD, Ann. **68**, 27 (1848). — MENSCHUTKIN, Ann. **162**, 165 (1872). — HÜBNER, Ann. **209**, 373 (1881). — KAUDER, J. pr. [2] **31**, 17 (1884).

Die **Anilide der zweiten Gruppe** (alkylirte Anilide) können theilweise aus den einfachen Aniliden durch Alkylirung[1] gewonnen werden (vgl. S. 173, 187), z. B.:

$$C_6H_5\cdot NNa\cdot CHO + C_2H_5\cdot Br = NaBr + C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CHO.$$

Andererseits entstehen sie aus den secundären Anilinbasen durch Acylirung; dieser Process verläuft aber — namentlich bei den rein aromatischen, secundären Basen — keineswegs ebenso leicht, wie die Acylirung des Anilins und anderer primärer aromatischer Amine. So lässt sich Diphenylamin zwar noch durch concentrirte Ameisensäure bei 100° in Formyldiphenylamin $(C_6H_5)_2N(CHO)$ überführen, nicht aber, wie Anilin in Formanilid, durch verdünnte Säure[2]; die Acetylverbindung des Diphenylamins $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_3$ kann nicht analog dem Acetanilid durch Kochen von Diphenylamin mit Eisessig hergestellt werden, vielmehr ist zu ihrer Bildung die Anwendung von stärkeren Acetylirungsmitteln — Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid — erforderlich:

$$(C_6H_5)_2NH + (CH_3\cdot CO)_2O = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

Methylacetanilid[3] $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$, das vor einiger Zeit unter dem Namen „Exalgin" als Arzneimittel vorgeschlagen wurde, sich aber keinen Eingang verschafft hat, schmilzt bei 99·5° und siedet bei ca. 250°. — **Aethylacetanilid**[4] $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ schmilzt bei 54·5°, **Phenylacetanilid**[5] (Acetyldiphenylamin) $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_3$ bei 103°.

Von den **Aniliden der dritten Gruppe** (Diacylderivate des Anilins) sind einstweilen nur wenige Repräsentanten bekannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie einen Säurerest sehr leicht abspalten. Das **Diacetanilid**[6] $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ wird erhalten, wenn man Acetanilid mit Acetylchlorid auf 170—180° oder mit Essigsäureanhydrid auf 200—205° erhitzt; es schmilzt bei 37—37·5°, siedet unter 13 mm Druck bei 145°, unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt und ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, leicht dagegen in Benzol und Ligroïn; schon nach einstündigem Kochen einer wässerigen $^1/_{100}$-Normallösung ist mehr als die Hälfte in Acetanilid und Essigsäure zerlegt; durch $^1/_{10}$-Normal-Sodalösung wird schon bei 40° die eine Acetylgruppe abgespalten.

In diese Gruppe gehören ferner interessante Verbindungen, welche

---

[1] Hepp, Ber. **10**, 327 (1877). — Elsbach, Ber. **15**, 690 (1882). — Foss, Ber. **20**, 2273 (1887). — Pictet, Ber. **20**, 3422 (1887). — Pictet u. Crépieux, Ber. **21**, 1108 (1888).

[2] Vgl. Tobias, Ber. **15**, 2866 (1882).

[3] A. W. Hofmann, Ber. **10**, 599 Anm. (1887). — Pictet u. Fert, Ber. **23**, 1903 (1890).

[4] Reinhardt u. Staedel, Ber. **16**, 30 (1887). — Pictet u. Bunzl, Ber. **22**, 1847 (1889).

[5] Merz u. Weith, Ber. **6**, 1511 (1873). — Claus, Ber. **14**, 2366 (1881).

[6] Kay, Ber. **26**, 2851, 2853 (1893). — Bistrzycki u. Ulffers, Ber. **27**, 91 (1894). — Tassinari, Ber. **27 Ref.**, 266, 581 (1894). — Vgl. auch Paal u. Otten, Ber. **23**, 2587 (1890).

sich als gemischte Anilide auffassen lassen, insofern ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein anorganisches, das zweite durch ein organisches Säureradical vertreten ist.

Nitrosoanilide[1] entstehen aus Aniliden durch Einwirkung von salpetriger Säure:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + OH\cdot NO = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O,$$

andererseits aus Diazoverbindungen in alkalischer Lösung (vgl. Umlagerung in Nitrosamine, S. 181—182) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_5\cdot N(Na)NO + (CH_3\cdot CO)_2O = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)NO + CH_3\cdot CO\cdot ONa.$$

Sie sind ausserordentlich unbeständig, lassen sich selbst über Schwefelsäure nicht längere Zeit aufbewahren, spalten schon in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt die Nitrosogruppe ab, um in Anilide überzugehen, verlieren dagegen umgekehrt beim Verreiben mit Alkalien die Acetylgruppe, um sich in Diazoverbindungen zu verwandeln; bei letzterer Reaction, wie auch bei manchen anderen Reactionen, verhalten sie sich gewissermassen, als ob sie Diazoacetate — z. B. $C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ — wären. Nitrosoacetanilid $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$ krystallisirt aus Petroläther in schwach gelblichweissen, glänzenden Nadelbüscheln und schmilzt bei 50·5—51°.

Chlorylacetanilid[2] $C_6H_5\cdot NCl(CO\cdot CH_3)$, das durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf eine wässerige, essigsaure Lösung von Acetanilid erhalten wird, kann als Unterchlorigsäurederivat des Acetanilids betrachtet werden. Es schmilzt unzersetzt bei 91°, bildet farblose Nädelchen, ist in kaltem Wasser kaum löslich, gegen kochendes Wasser einige Zeit beständig; durch verschiedene Einflüsse — z. B. Erhitzen für sich auf 172°, Erwärmen mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, Einwirkung von kalter concentrirter Salzsäure — wird es in heftiger, zuweilen von Explosion begleiteter Reaction in p-Chloracetanilid:

$$C_6H_5\cdot N(Cl)\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot NH(CO\cdot CH_3)$$

umgelagert (vgl. S. 183).

Wie sich an die Säureamide Amidchloride, Imidchloride, Imidoäther, Thioamide, Amidine, Amidoxime (vgl. Bd. I. S. 373—379) anschliessen, so reihen sich den Säureaniliden die Phenylderivate der genannten Körpergruppen an.

Acetanilidchlorid $C_6H_5\cdot NH\cdot CCl_2\cdot CH_3$ entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid[3] auf Acetanilid, ist sehr unbeständig und geht schon bei gewöhn-

[1] O. Fischer, Ber. **9**, 463 (1876); **10**, 959 (1877). — v. Pechmann u. Frobenius, Ber. **27**, 651 (1894). — Bamberger, ebenda, 915.

[2] Bender, Ber. **19**, 2272 (1886).

[3] Wallach u. M. Hoffmann, Ber. **8**, 315, 1567 (1875). — Wallach, Ann. **184**, 86 (1877). — Vgl. ferner Wallach, Ann. **214**, 193 (1882).

icher Temperatur unter Verlust von Chlorwasserstoff in **Acetanilidimidchlorid** $C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot CH_3$ über; letzteres bildet durchsichtige Nadeln, reagirt mit Wasser heftig unter Rückbildung von Acetanilid, mit Anilin unter Bildung von Diphenyläthenylamidin $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, schmilzt unterhalb 50° und verwandelt sich bei wenig höherer Temperatur in das salzsaure Salz einer Base $C_{16}H_{15}ClN_2$:

$$2\,C_8H_8NCl = C_{16}H_{15}ClN_2 . HCl.$$

Ueber Bildung eines phenylirten **Imidoäthers** aus Formanilid vgl. S. 187.

Die einfachen **Thioanilide**[1] (phenylirte Thioamide) werden am besten durch kurzes Schmelzen der entsprechenden Anilide mit Phosphorpentasulfid gewonnen (A. W. Hofmann, Bernthsen); die Schmelze, die man zweckmässig nur in kleinen Portionen bereitet, wird mit verdünntem Alkali ausgezogen, aus der alkalischen Lösung das Thioanilid mit Kohlensäure (vgl. unten) ausgefällt.

Thioanilide bilden sich ferner durch Umsetzung von Imidchloriden mit Schwefelwasserstoff (Leo):

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} Cl \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2S - HCl = CH_3 \cdot C\begin{cases} SH \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases} \text{ bezw. } CH_3 \cdot C\begin{cases} S \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

und aus Amidinen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff in der Wärme (Bernthsen):

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} N \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2S = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} S \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2N \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} N \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + CS_2 = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} S \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + CS:N \cdot C_6H_5 .$$

Thioformanilid entsteht auch aus Phenylisonitril durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff (A. W. Hofmann):

$$>C{=}N \cdot C_6H_5 + H_2S = H \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 .$$

Die Thioanilide sind gut krystallisirbare Verbindungen, welche sich von den entsprechenden Sauerstoffverbindungen in bemerkenswerther Weise durch ihre Säurenatur unterscheiden; sie bilden wasserbeständige Alkalisalze und lösen sich daher mit Leichtigkeit in verdünnten Alkalien auf; aus diesen Lösungen werden sie schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Die Salze, welche derart aus den Thioaniliden gebildet werden, enthalten ihr Metallatom zweifellos an Schwefel — nicht an Stickstoff —

[1] Leo, Ber. **10**, 2134 (1877). — Wallach, Ber. **11**, 1590 (1878); **13**, 527 (1880). — A. W. Hofmann, Ber. **10**, 1095 (1877); **11**, 338 (1878). — Bernthsen, Ann. **192**, 29 (1878). Ber. **11**, 503 (1878). — Wallach u. Bleibtreu, Ber. **12**, 1061 (1879). — Wallach u. Wüsten, Ber. **16**, 144 (1883). — P. Jacobson, Ber. **19**, 1067 (1886); **20**, 1895 (1887). — P. Jacobson u. Ney, Ber. **22**, 905 (1889). — H. Müller, Ber. **22**, 2408, 2410 (1889). — Holleman, Rec. trav. chim. **12**, 290 (1893).

gebunden und sind daher als Salze phenylirter Thioimidsäuren (Salze von Isothioaniliden) anzusehen, z. B.:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup SNa \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix} ;$$

es ergiebt sich dies daraus, dass bei der Entfernung der Metallatome stets das Schwefelatom mit anderen Atomen sich verkettet; so bilden sich durch Einwirkung von Halogenalkylen (Wallach) die Ester phenylirter Thioimidsäuren (vgl. unten):

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup SNa \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + Br \cdot C_2H_5 = CH_3 - C \begin{matrix} \diagup S \cdot C_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + NaBr,$$

und bei der Oxydation der Thioanilide in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid (Jacobson) greift das Schwefelatom in den Benzolkern des Anilins:

$$CH_3 - C \begin{matrix} \diagup SNa \\ \diagdown\!\!\diagdown N - C_6H_5 \end{matrix} + O = NaOH + CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup S - \\ \diagdown\!\!\diagdown N - \end{matrix} C_6H_4$$

unter Bildung von Benzothiazolderivaten (vgl. dort) ein.

Fasst man demnach die Thioanilide als analog den gewöhnlichen Aniliden constituirt auf, so muss man bei der Salzbildung einen Bindungswechsel (vgl. Bd. I, S. 1023—1025):

$$CH_3 - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow CH_3 - C \begin{matrix} \diagup SNa \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

annehmen (vgl. übrigens auch Formanilid S. 187).

Für diese Auffassung spricht besonders der Umstand, dass die Thioanilide bei Einwirkung von Hydroxylamin leicht ihr Schwefelatom austauschen, um in Anilidoxime überzugehen (Müller):

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + NH_2 \cdot OH = H_2S + CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Thioformanilid $CHS \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 137·5°, **Thioacetanilid** $CH_3 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bei 75°.

Die **Alkylester der phenylirten Thioimidsäuren** $R \cdot C(SR_1){:}N \cdot C_6H_5$ (Alkylisothioanilide), deren Entstehung aus den Salzen der Thioanilide und Halogenalkylen oben erwähnt wurde, spalten bei der Einwirkung von verdünnten Säuren leicht den Anilinrest ab und gehen in Ester von Thiosäuren über (vgl. Bd. I, S. 364—365):

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup S \cdot C_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5 + NH_2 \cdot C_6H_5;$$

mit Aminen reagiren sie sehr leicht unter Abspaltung von Mercaptanen und Bildung von Amidinen:

$$CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup S\cdot C_2H_5\\ \diagdown N\cdot C_6H_5\end{matrix} + NH_2\cdot C_6H_5 = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_6H_5\\ \diagdown N\cdot C_6H_5\end{matrix} + SH\cdot C_2H_5;$$

aus diesen Reactionen ergiebt sich zweifellos ihre Constitution. — Der **Thioacetphenylimidsäure-methylester** $CH_3\cdot C(S\cdot CH_3){:}N\cdot C_6H_5$ (Methylisothioacetanilid) ist flüssig und siedet bei 244—246°.

Mit diesen Verbindungen isomer sind die **alkylirten Thioanilide**, welche aus alkylirten Aniliden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid erhalten werden können. So entsteht z. B. aus Methylacetanild $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)C_6H_5$ das **Methylthioacetanilid** $CH_3\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$, welches in farblosen Tafeln krystallisirt, bei 58—59° schmilzt, bei 290° unter geringer Zersetzung siedet und in Alkalien im Gegensatz zum Thioacetanilid sich nicht auflöst.

Die **phenylirten Amidine**[1] der Fettsäuren entstehen aus dem Anilin oder den Aniliden durch eine grosse Zahl von Reactionen, besonders glatt beim Erhitzen von Aniliden mit salzsaurem Anilin, z. B.:

$$CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5\cdot NH_2.HCl = H_2O + CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup N\cdot C_6H_5\\ \diagdown NH\cdot C_6H_5\end{matrix}.HCl.$$

Es sind farblose, gut krystallisirbare Verbindungen; sie lösen sich unter Salzbildung in verdünnten Säuren auf; die Salze enthalten auf ein Mol. Amidin ein Säuremolecül. Die Amidine gehen leicht — theilweise schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol — unter Abspaltung eines Anilinrestes in Anilide über. Diphenylmethenylamidin $CH(NH\cdot C_6H_5){:}N\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 137°, Diphenyläthenylamidin $CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_5){:}N\cdot C_6H_5$ bei 131°.

Als phenylirtes Amidin der Oxalsäure ist das **Cyananilin**[2] $C_{14}H_{14}N_4$ aufzufassen, welches sich durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Anilinlösung:

$$\begin{matrix}C\equiv N\\ |\\ C\equiv N\end{matrix} + 2NH_2\cdot C_6H_5 = \begin{matrix}C({:}NH)\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ C({:}NH)\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

bildet, in farblosen, silberglänzenden Flittern krystallisirt, zwischen 210° und 220° schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich ist. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren zunächst zu Salzen auf, wird aber bei längerer

[1] A. W. Hofmann, Jb. **1858**, 354; **1865**, 413. Ztschr. Chem. **1866**, 161. — Wichelhaus, Ber. **2**, 116 (1869). — Biedermann, Ber. **7**, 539 (1874). — Lippmann, ebenda, 541. — Wallach u. M. Hoffmann, Ber. **8**, 1567 (1875). — Wallach, Ber. **8**, 1575 (1875); **15**, 208 (1882). Ann. **214**, 233 (1882). — Weith, Ber. **9**, 455 (1876). — Bernthsen, Ann. **184**, 358 (1876); **192**, 25 (1878). — Lellmann, Ber. **14**, 2512 (1881). — Tobias, Ber. **15**, 2449 (1882). — Jacobson, Ber. **19**, 1072, 1073 (1886). — Mabery u. Krause, Ber. **22**, 3305 (1889). — Bischoff u. Nastvogel, Ber. **23**, 2059 (1890). — Nef, Ann. **270**, 297 (1892). — Bamberger u. Lorenzen, Ann. **273**, 300 (1893). — Tassinari, Ber. **27 Ref.**, 581 (1894).

[2] A. W. Hofmann, Ann. **66**, 129 (1848); **73**, 180 (1849). — Senf, J. pr. [2] **31**, 543 (1885); **35**, 513 (1887).

Einwirkung von Säuren leicht unter Bildung von Ammoniak, Anilin, Oxanilid, Oxamid und Phenyloxamid zerlegt; gegen Alkalien ist es dagegen sehr beständig.

Als Repräsentant der **Anilidoxime** (Bildung vgl. S. 192) sei das **Aethenylanilidoxim**[1] $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ erwähnt, welches atlasglänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 120—121° bildet und in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine tief violette Farbenreaction giebt, die bei Zusatz von mehr Eisenchlorid in olivengrün und beim Erhitzen in roth übergeht.

C. Phenylderivate der Cyanverbindungen und Anilide der Kohlensäure.

Von den beiden isomeren Verbindungen, welche durch Vereinigung des Phenylrestes mit dem Cyanradical zu Stande kommen:

$C_6H_5 \cdot NC$ Phenylisocyanid und $C_6H_5 \cdot CN$ Phenylcyanid,

ist nur die erste an dieser Stelle unter den Anilinderivaten zu besprechen; über die zweite vgl. „Benzonitril“.

Phenylisocyanid[2] (Phenylisonitril, Phenylcarbylamin, *Isocyanobenzen*) $C_6H_5 \cdot NC$ entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Anilin und Chloroform, zeigt den penetranten „Isonitrilgeruch“, ist eine farblose, sich rasch blau färbende Flüssigkeit, siedet unter 20 mm Druck bei 64°, unter 760 mm Druck nicht unzersetzt bei 165—166°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·977 und verwandelt sich allmählich in ein festes Harz. Analog den aliphatischen Carbylaminen (vgl. Bd. I, S. 251) wird es von Mineralsäuren leicht in Ameisensäure und Anilin gespalten, von Eisessig in Formanilid übergeführt. Durch Natrium in Amylalkohol wird es zu Methylanilin reducirt, beim Erhitzen auf 200—220° wird es theilweise in das isomere Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$ verwandelt; durch Addition von Chlor in Chloroformlösung liefert es Isocyanphenylchlorid[3] $C_6H_5 \cdot N:CCl_2$ (Siedepunkt 209—210°), durch Addition von Chlorwasserstoff salzsaures Phenylimidoformylchlorid $(C_6H_5 \cdot N:CHCl)_2HCl$ (farbloses, zerfliessliches Pulver), durch Addition von Acetylchlorid Brenztraubensäureanilidimidchlorid $C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot CO \cdot CH_3$; über Einwirkung von Kohlenoxychlorid vgl. Bd. I, S. 982.

Von den beiden möglichen Phenylderivaten der Cyansäure (vgl. Bd. I, S. 1009, 1012):

$C_6H_5 \cdot O \cdot CN$ Phenylcyanat und $C_6H_5 \cdot N:CO$ Phenylisocyanat

ist nur das letztere bekannt.

Phenylisocyanat[4] $C_6H_5 \cdot N:CO$ (Carbanil, *Phenylcarbonimid*, zuweilen auch Phenylcyanat genannt) erweist sich als chemisches Reactiv

[1] Nordmann, Ber. **17**, 2752 (1884). — H. Müller, Ber. **22**, 2408 (1889).

[2] A. W. Hofmann, Ann. **144**, 117 (1867). — Weith, Ber. **6**, 210 (1873). — Nef, Ann. **270**, 267 (1892).

[3] Vgl. auch Freund u. König, Ber. **26**, 2870 (1893).

[4] A. W. Hofmann, Ann. **74**, 9, 33 (1849); Ann. Suppl. **1**, 57 (1861). Compt. rend. **47**, 422 (1858). Ber. **3**, 653 (1870); **4**, 246 (1871); **18**, 764, 3225 (1885). — Hentschel, Ber. **17**, 1284 (1884); **18**, 1178 (1885). — Gumpert, J. pr. [2] **32**, 278 (1885). — Michael u. Palmer, Ber. **18 c**, 72 (1885). — Gattermann u. Cantzler, Ber. **23**, 1225 (1890); **25**, 1086 (1892). — Kühn u. Liebert, Ber. **23**, 1536 (1890). — Aschan, Ber.

häufig sehr nützlich, ist aber leider nicht leicht in grösseren Mengen im Laboratorium darzustellen; um 1885 wurde es zeitweise fabrikmässig hergestellt, gegenwärtig ist es durch den Grosshandel nicht mehr zu beziehen. Es wird durch Destillation von Phenylurethan $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (vgl. S. 199) mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentoxyd oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxanilsäure (vgl. S. 188), oder durch Ueberleiten von Kohlenoxychlorid über erhitztes salzsaures Anilin (vgl. Bd. I, S. 1012) dargestellt und kann in kleinen Mengen auch durch Zersetzung einer Diazobenzollösung in Gegenwart von Kaliumcyanat und Kupferpulver, ferner durch Erhitzen von Phenylsenföl mit Quecksilberoxyd erhalten werden. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, siedet bei 166° und besitzt bei 15° das specifische Gewicht 1·092. Durch Wasser wird es unter Entwickelung von Kohlensäure in Carbanilid $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$ verwandelt, mit Alkoholen bezw. Phenolen und Oximen reagirt es sehr glatt unter Bildung von Urethanen, mit Ammoniakderivaten unter Bildung von Harnstoffen; über die Benutzung dieser Reactionsfähigkeit für Constitutionsbestimmungen vgl. z. B. Diazoamidoverbindungen, Oxyazoverbindungen. Mit Chlorwasserstoff vereinigt es sich unter beträchtlicher Erwärmung zu einer festen krystallinischen Masse (Phenylcarbaminsäurechlorid, vgl. S. 199); durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid wird es in Phenylsenföl verwandelt.

Polymerisationsprodukte des Phenylisocyanats: Phenylisocyanat verwandelt sich in Berührung mit kleinen Mengen Triäthylphosphin oder beim Kochen mit Pyridin in eine dimoleculare Modification — das **Diphenyldiisocyanat**

$$C_6H_5 \cdot N{\Large\langle}{}^{CO}_{CO}{\Large\rangle}N \cdot C_6H_5$$

(Schmelzpunkt 175°), welches beim Erhitzen wieder in Phenylisocyanat übergeht, durch Kochen mit Alkohol in Diphenylallophansäureester

$$C_6H_5 \cdot N{\Large\langle}{}^{CO \cdot O \cdot C_2H_5}_{CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

, durch alkoholisches Ammoniak in Diphenylbiuret

$$C_6H_5 \cdot N{\Large\langle}{}^{CO \cdot NH_2}_{CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

verwandelt wird. — Durch Erhitzen mit Kaliumacetat auf 100° wird dagegen Phenylisocyanat in eine trimoleculare Modification — das **Triphenylisocyanurat**

$$C_6H_5 \cdot N{\Large\langle}{}^{CO \cdot N \cdot C_6H_5}_{CO \cdot N \cdot C_6H_5}{\Large\rangle}CO$$

(Schmelzpunkt 274—275°) — umgewandelt.

Von den beiden isomeren Phenylderivaten der Thiocyansäure (vgl. Bd. I, S. 1016):

$C_6H_5 \cdot S \cdot CN$	und	$C_6H_5 \cdot N:CS$
Phenylrhodanid		Phenylsenföl

wird das erstere als Derivat des Thiophenols später behandelt, während das letztere als Anilinderivat hier zu besprechen ist.

23, 1825 (1890). — SNAPE, Journ. Soc. 49, 254 (1886). — H. GOLDSCHMIDT, Ber. 22, 3101 (1889); 25, 2578 Anm. (1892).

Phenylsenföl[1] $C_6H_5\cdot N:CS$ (Phenylisothiocyanat, Thiocarbanil, *Phenylthioncarbonimid*) gewinnt man aus dem Sulfocarbanilid (Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf Anilin, vgl. S. 200), indem man ihm durch Einwirkung einer Säure Anilin entzieht (vgl. unten die Vorschrift):

$$CS_2 + 2NH_2\cdot C_6H_5 = H_2S + CS(NH\cdot C_6H_5)_2,$$
$$CS(NH\cdot C_6H_5)_2 - NH_2\cdot C_6H_5 = CS:N\cdot C_6H_5;$$

direct erhält man es aus dem Anilin durch Einwirkung von Thiophosgen:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + CSCl_2 = 2HCl + C_6H_5\cdot N:CS.$$

Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser nicht mischbar, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, siedet bei 220° und besitzt bei 15·5° das specifische Gewicht 1·135. Mit Alkoholen vereinigt es sich sehr leicht zu Sulfurethanen, mit Ammoniak und Aminen noch leichter zu Thioharnstoffen:

$$C_6H_5\cdot N:CS + C_2H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$$
$$C_6H_5\cdot N:CS + NH_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2.$$

Durch Kochen mit Wasser wird es bei Anwesenheit von Alkalien in Sulfocarbanilid übergeführt:

$$2C_6H_5\cdot N:CS + 2H_2O = (C_6H_5\cdot NH)_2CS + CO_2 + H_2S;$$

der gleiche Vorgang spielt sich beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Glycerin ab. Diese Reactionen entsprechen durchaus dem Verhalten des Phenylisocyanats, welch' letzterem das Phenylsenföl indess an Reactionsfähigkeit nachsteht. — Kocht man Phenylsenföl mit Kupferpulver, so erhält man Benzonitril $C_6H_5\cdot CN$ nach vorübergehender Bildung von Phenylcarbylamin $C_6H_5\cdot NC$ (vgl. S. 194); die Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung bewirkt — nach vorübergehendem Auftreten eines unbeständigen Chloradditionsprodukts — gleichfalls Entschwefelung unter Bildung von Isocyanphenylchlorid $C_6H_5\cdot N\cdot CCl_2$ (vgl. S. 194); Erhitzen mit Quecksilberoxyd führt zur Bildung von Phenylisocyanat (vgl. S. 195).

Darstellung von Phenylsenföl: Man kocht Sulfocarbanilid mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler, giesst das Reactionsgemisch in Wasser und treibt nun das Phenylsenföl durch Destillation mit Wasserdampf ab.

Höhere aromatische Senföle, wie Tolylsenföl, Naphtylsenföl etc., kann man nach diesem Verfahren — also durch Kochen der entsprechenden disubstituirten Thioharnstoffe mit Salzsäure — meist nicht darstellen; in manchen Fällen erweist

[1] A. W. Hofmann, Compt. rend. **47**, 423 (1858). Ber. **2**, 452 (1869). — Merz u. Weith, Ztschr. Chem. **1869**, 589. — Rathke, Ber. **3**, 861 (1870). — Weith, Ber. **6**, 210 (1873). — Sell u. Zierold, Ber. **7**, 1228 (1874). — Proskauer u. Sell, Ber. **9**, 1262 (1876). — Magatti, Ber. **11**, 2267 (1878). — Bamberger, Ber. **14**, 2642 (1881). — Volkmann, Ber. **18**, 972 (1885). — R. Schiff, Ber. **19**, 568 (1886). — Helmers, Ber. **20**, 786 (1887). — Kühn u. Liebert, Ber. **23**, 1536 (1890). — Losanitsch, Ber. **24**, 3025 (1891). — Cain u. Cohen, Journ. Soc. **59**, 327 (1891). — Werner, ebenda, 544. — Krafft u. Karstens, Ber. **25**, 460 (1892). — Nef, Ann. **270**, 284 (1892).

es sich zweckmässig, die Salzsäure durch concentrirte Phosphorsäurelösung[1] von 60—70% zu ersetzen. Ganz allgemein aber gelingt die Umwandlung der aromatischen Amine in die Senföle durch Behandlung mit dem jetzt leicht zugänglichen Thiophosgen (vgl. Bd. I, S. 1047); man lässt dasselbe in Chloroformlösung auf eine wässerige Lösung des salzsauren Amins einwirken[2] und stumpft die Säure durch allmählichen Zusatz von Alkali ab.

Aus Phenylsenföl (bezw. anderen aromatischen Senfölen) erhält man in manchen Reactionen Derivate schwefelhaltiger Ringsysteme[3]. So entsteht aus Phenylsenföl beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid neben Isocyanphenylchlorid (vgl. S. 194) das Chlorbenzothiazol:

$$C_6H_5\cdot N:CS + Cl_2 = C_6H_5\diagup\overset{N}{}\diagdown CCl\diagup SCl = HCl + C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C\cdot Cl;$$

Erhitzen von Phenylsenföl mit Schwefel führt zur Bildung von Sulfhydryl-Benzothiazol:

$$C_6H_5\cdot N:CS + S = C_6H_4\langle{}^{N}_{SH}\rangle CS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C\cdot SH;$$

lässt man auf Phenylsenföl Brom in Chloroformlösung einwirken und kocht man das zunächst gebildete bromhaltige Produkt mit Alkohol oder Eisessig, so erhält man eine in prächtigen, schwefelgelben Nadeln krystallisirende, bei 156° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ (Phenylsenfölsulfid), welche auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder von Aluminiumchlorid auf Phenylsenföl und von Thiophosgen auf Sulfocarbanilid in der Wärme entsteht und vielleicht durch eine der Formeln:

```
C6H5·N———N·C6H5              C6H5·N———CS
     |        |                     |        |
    CS       CS        oder        CS      N·C6H5
      \     /                        \     /
         S                              S
```

auszudrücken ist.

Phenylderivate des Cyanamids und Melamins.

Phenylcyanamid[4] $C_6H_5\cdot NH\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C:NH$ (Cyananilid) entsteht aus Anilin durch Einwirkung von Chlorcyan, aus Phenylthioharnstoff $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ durch Entziehung von Schwefelwasserstoff, schiesst aus Wasser in wasserhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 47° an, die sich im Exsiccator verflüssigen, und polymerisirt sich sehr leicht zu Triphenylisomelamin. — **Carbodiphenylimid**[5] $C_6H_5\cdot$

[1] A. W. Hofmann, Ber. **15**, 986 (1882).

[2] Vgl. Billeter u. Steiner, Ber. **20**, 229 (1887).

[3] Proskauer u. Sell, Ber. **9**, 1264 (1876). — A. W. Hofmann, Ber. **12**, 1126 (1879). — Pawlewski, Ber. **22**, 2200 (1889). — P. Jacobson u. Frankenbacher, Ber. **24**, 1400 (1891). — M. Freund u. H. Wolf, Ber. **25**, 1456 (1892). — Friedmann u. Gattermann, Ber. **25**, 3525 (1892).

[4] Cloëz u. Cahours, Ann. **90**, 91 (1854). — A. W. Hofmann, Ber. **3**, 266 (1870); **18**, 3220 (1885). — Weith, Ber. **9**, 819 (1876). — Rathke, Ber. **12**, 773 (1879). — Feuerlein, Ber. **12**, 1602 (1879). — Berger, Monatsh. **5**, 217, 451 (1884). — Berlinerblau, J. pr. [2] **30**, 114 (1884). — Voltmer, Ber. **24**, 378 (1891).

[5] Weith, Ber. **7**, 11, 1303 (1874); **9**, 810 (1876). — Schall u. Paschkowetzky, Ber. **25**, 2880 (1892). — Schall, Ber. **26**, 3064 (1893); **27**, 2260, 2696 (1894). Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 145 (1893). — Lengfeld u. Stieglitz, Ber. **27**, 926 (1894). — v. Miller u. Plöchl, Ber. **27**, 1283 (1894).

$N:C:N\cdot C_6H_5$ wird durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine heisse Benzollösung des Sulfocarbanilids gewonnen:

$$CS(NH\cdot C_6H_5)_2 - H_2S = C(:N\cdot C_6H_5)_2;$$

es destillirt unter 31 mm Druck bei 218° und liefert dabei ein allmählich glasartig erstarrendes Destillat, welches sich durch Ausziehen mit kochendem Ligroïn in einen öligen Theil und einen hochschmelzenden, aus Benzollösung als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 158—160° herauskommenden Theil zerlegt werden kann; diese Verhältnisse deuten auf die Existenz verschiedener (vielleicht stereoisomerer?) Modificationen des Carbodiphenylimids. Carbodiphenylimid ist sehr additionsfähig; kocht man es mit salzsäurehaltigem Alkohol, so geht es durch Wasseraufnahme in Carbanilid über; Schwefelwasserstoff wird von der Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Sulfocarbanilid, Anilin wird unter Bildung von Triphenylguanidin:

$$C(:NC_6H_5)_2 + NH_2\cdot C_6H_5 = C\begin{cases}NH\cdot C_6H_5\\ :NC_6H_5\\ NH\cdot C_6H_5\end{cases}$$

fixirt. Durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 140—150° wird Carbodiphenylimid in Phenylsenföl verwandelt.

Triphenylmelamine[1] (vgl. Bd. I, S. 1033—1034). Normales Triphenylmelamin oder Exo-Triphenylmelamin (Schmelzpunkt 228°):

```
          C:N·C6H5                                  C·NH·C6H5
         /        \                                //        \
       NH          NH                             N           N
       |           |            bezw.             |           ||
C6H5·N:C           C:N·C6H5            C6H5·NH·C             C·NH·C6H5
         \        /                                \\        /
            NH                                         N
```

entsteht durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Anilin, Isotriphenylmelamin oder Eso-triphenylmelamin (Schmelzpunkt 185°):

```
             NH
             ¨
             C
           /   \
    C6H5·N       N·C6H5
         |       |
     HN:C        C:NH
           \   /
            N·C6H5
```

durch Polymerisation von Phenylcyanamid (vgl. S. 197). Auch zwei unsymmetrisch constituirte Triphenylmelamine, theilweise zur Exo-, theilweise zur Eso-Form gehörig, sind bekannt:

```
             NH                                   NH
             ¨                                    ¨
             C                                    C
           /   \                                /   \
    C6H5·N       NH                      C6H5·N       N·C6H5
         |       |            und             |       |
  C6H5·N:C       C:N·C6H5              C6H5·N:C       C:NH
           \   /                                \   /
            NH                                   NH
      Schmelzpunkt 221°                    Schmelzpunkt 217°
```

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. **3**, 267 (1870); **18**, 3217 (1885). — Klason, Ber. **18c**, 498 (1885). J. pr. [2] **33**, 294 (1886). — Rathke, Ber. **20**, 1070 (1887); **21**, 868 (1888); **23**, 1678 (1890).

Phenylderivate der Kohlensäureamide.

Monophenylharnstoff[1] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ wird durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Anilin in wässriger Lösung gewonnen, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Blättern, schmilzt bei 147° und verbindet sich weder mit Salpetersäure noch mit Oxalsäure. — Symmetrischer **Diphenylharnstoff**[2] $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$ (Carbanilid) wird durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anilin gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, farblosen Nadeln, schmilzt bei 235° (corr. bei 240°), siedet bei 260°, ist geruchlos und löst sich nur wenig in Wasser, ziemlich reichlich in Alkohol und Aether. — **Tetraphenylharnstoff**[3] $CO[N(C_6H_5)_2]_2$ ist durch Erhitzen von Diphenylharnstoffchlorid (vgl. unten) mit Diphenylamin erhalten, schmilzt bei 183° und löst sich leicht in kochendem Alkohol.

Phenyloxyharnstoff[4] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH(OH)$ entsteht durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Phenylisocyanat in Benzollösung, schmilzt unter Zersetzung bei 145°, ist in Alkali löslich, reducirt FEHLING'sche Lösung, giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tief blauviolette Färbung und zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von Diphenyloxybiuret $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Schmelzpunkt 178°).

Phenylharnstoffchlorid[5] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot Cl$ (Phenylcarbaminsäurechlorid, Chlorformanilid) entsteht durch Vereinigung von Phenylisocyanat mit Chlorwasserstoff, ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylurethan und schmilzt bei 58—59°. — **Diphenylharnstoffchlorid**[6] $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$ (Diphenylcarbaminsäurechlorid) entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Diphenylamin in Chloroformlösung und schmilzt bei 85°.

Phenylirte Urethane (Phenylcarbaminsäureester) entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Anilin oder durch Vereinigung von Phenylisocyanat mit Alkoholen. Der **Phenylcarbaminsäureäthylester**[7] (Phenylurethan) $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ schmilzt bei 52° und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. — Ueber **Acetylphenylcarbaminsaures Natrium** $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot ONa$ vgl. Bd. I, S. 650. — Der **Phenylcarbaminsäure-Acetoximester**[8] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(CH_3)_2$

[1] A. W. HOFMANN, Ann. **57**, 265 (1846); **70**, 130 (1848). — STEINER, Ber. **8**, 518 (1875). — WEITH, Ber. **9**, 820 (1876). — FLEISCHER, Ber. **9**, 995 (1876). — HENTSCHEL, Ber. **18**, 978 (1885).

[2] A. W. HOFMANN, Ann. **70**, 138 (1848). Ber. **3**, 653 (1870). — BAEYER, Ann. **131**, 252 (1864). — WILM u. WISCHIN, Ann. **147**, 160 (1868). — MERZ u. WEITH, Ztschr. Chem. **1869**, 585. — BUFF, Ber. **2**, 499 (1869). — CLAUS, Ann. **179**, 126 (1875). — WEITH, Ber. **9**, 817, 820 (1876). — BENDER, Ber. **13**, 699 (1880). — HENTSCHEL, J. pr. [2] **27**, 499 (1883). Ber. **17**, 1287 (1884); **18**, 977 (1885). — ECKENROTH, Ber. **18**, 516 (1885). — BARR, Ber. **19**, 1765 (1886). — REISSERT, Ber. **23**, 2245 (1890). — ECKENROTH u. WOLF, Ber. **26**, 1467 (1893).

[3] MICHLER, Ber. **9**, 710 (1876). — MICHLER u. ZIMMERMANN, Ber. **12**, 1166 Anm. (1879).

[4] E. FISCHER u. VON DER KALLE, Ber. **22**, 1934 (1889). — KJELLIN, Ber. **26**, 2384 (1893).

[5] HENTSCHEL, Ber. **18**, 1178 (1885). — LENGFELD u. STIEGLER, Ber. **27** Ref., 307 (1894).

[6] MICHLER, Ber. **8**, 1665 (1875); **9**, 396 (1876).

[7] WILM u. WISCHIN, Ann. **147**, 157 (1868). — WEDDIGE, J. pr. [2] **10**, 207 (1874). — HENTSCHEL, J. pr. [2] **27**, 499 (1883). — PAAL u. OTTEN, Ber. **23**, 2590 (1890).

[8] H. GOLDSCHMIDT, Ber. **22**, 3103 (1889).



(Carbanilidoacetoxim) — aus Phenylisocyanat und Acetoxim — krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden Nadeln, die bei 108° schmelzen.

Unter den **Phenylderivaten der geschwefelten Kohlensäureamide** sind manche sehr leicht gewinnbare und sehr eingehend untersuchte Verbindungen.

Monophenylthioharnstoff[1] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(SH) \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SH):NH$) wird durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Ammoniak oder durch Einwirkung von Rhodanammonium auf salzsaures Anilin erhalten, schmilzt bei 154°, löst sich in Wasser nur wenig (0·26:100 bei 18°; 5·93:100 bei 100°), in heissem Alkohol sehr leicht; in wässerigen Alkalien löst er sich und wird durch Säuren wieder unverändert niedergeschlagen. Von Wasserstoffsuperoxyd wird er zu einer Verbindung $C_{14}H_{12}N_4S$ oxydirt, welcher wahrscheinlich die Structurformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N - S \\ NH:C\langle \quad \vdots \\ C_6H_5 \cdot N - C:NH \end{array}$$

zukommt.

Den **Diphenylthioharnstoff**[2] $CS(NH \cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SH):N \cdot C_6H_5$ (Sulfocarbanilid) — einen wegen seiner leichten Zugänglichkeit und seiner glatten Reactionen ganz besonders vielseitig untersuchten Körper — gewinnt man ausserordentlich leicht aus Anilin, indem man 1 Th. Anilin mit 1 Th. Alkohol und 1 Th. Schwefelkohlenstoff etwa 8—10 Stunden unter Rückfluss sieden lässt, darauf den überschüssigen Schwefelkohlenstoff im Wasserbade abdestillirt, das unveränderte Anilin mit verdünnter Salzsäure löst und das krystallinisch abgeschiedene Sulfocarbanilid aus Alkohol umkrystallisirt:

$$CS_2 + 2NH_2 \cdot C_6H_5 = H_2S + CS(NH \cdot C_6H_5)_2.$$

Er krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern, schmilzt bei 151°, löst sich in Wasser kaum, in heissem Alkohol leicht; in wässerigen Alkalien ist er löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure

[1] Hofmann, Compt. rend. **47**, 424 (1858). — Schiff, Ann. **148**, 338 (1868). — de Clermont, Ber. **9**, 446 (1876); **10**, 493 (1877). — Rathke, Ber. **12**, 772 (1879); **17**, 304 (1884); **18**, 3104 (1885). — H. Salkowski, Ber. **24**, 2728 (1891). — Bertram, Ber. **25**, 48 (1892). — Hector, Ber. **22**, 1176 (1889); **25c**, 799 (1892). — Vgl. auch A. W. v. Hofmann u. Gabriel, Ber. **25**, 1587 (1892).

[2] Laurent u. Gerhard, Ann. **68**, 39 (1848). — A. W. Hofmann, Ann. **57**, 266 (1846); **70**, 142 (1848). Ber. **2**, 453, 455 (1869). — Buff, Ber. **2**, 498 (1869). — Merz u. Weith, Ztschr. Chem. **1869**, 583. — Hlasiwetz u. Kachler, Ann. **166**, 143 (1872). — Claus, Ber. **4**, 144 (1871). — Weith, Ber. **6**, 967 (1873); **7**, 10, 1303 (1874); **9**, 812 (1876). — Fleischer, Ber. **9**, 994 (1876). — Rathke, Ber. **12**, 772 (1879). — Bamberger, Ber. **14**, 2638 Anm. (1881). — Lellmann, Ann. **221**, 21 (1883). — Losanitsch, Ber. **19**, 1821 (1886). — H. Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 271 (1890). — Cain u. Cohen, Journ. Soc. **59**, 328 (1891). — Werner, ebenda 396.

wieder gefällt. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung liefert er Carbanilid:

$$CS(NH\cdot C_6H_5)_2 + HgO = HgS + H_2O + C(:N\cdot C_6H_5)_2,$$
$$C(:N\cdot C_6H_5)_2 + H_2O = CO(NH\cdot C_6H_5)_2,$$

in Benzollösung dagegen das directe Entschwefelungsprodukt — Carbodiphenyldiimid (vgl. S. 197—198); Jod in siedender alkoholischer Lösung scheidet Schwefel unter Bildung von Triphenylguanidin und Phenylsenföl ab:

$$2CS(NH\cdot C_6H_5)_2 + 2J = C(:N\cdot C_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)_2 + CS:N\cdot C_6H_5 + 2HJ + S;$$

analog wirkt salpetrige Säure in alkoholischer Lösung. Leitet man in geschmolzenes, auf 160—170° erhitztes Sulfocarbanilid Schwefelwasserstoff ein, so erfolgt fast quantitative Zerlegung in Schwefelkohlenstoff und Anilin:

$$CS(NH\cdot C_6H_5)_2 + H_2S = CS_2 + 2NH_2\cdot C_6H_5.$$

Unsymmetrisch disubstituirte Thioharnstoffe können leicht durch Combination von Senfölen mit Aminen gewonnen werden; es hat sich gezeigt, dass man zu identischen Verbindungen gelangt, gleichgültig welches Radical man in Form des Senföls anwendet[1], z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:CS + C_2H_5\cdot NH_2 = \\ C_2H_5\cdot N:CS + C_6H_5\cdot NH_2 = \end{array}\right\} CS\begin{cases} NH\cdot C_2H_5 \\ NH\cdot C_6H_5 \end{cases} \text{ bezw. } C\begin{cases} N\cdot C_2H_5 \\ SH \\ NH\cdot C_6H_5 \end{cases}$$

$$\text{oder } C\begin{cases} NH\cdot C_2H_5 \\ SH \\ N\cdot C_6H_5 \end{cases}.$$

Die Einwirkung von Halogenalkylen[2] auf die einfach und zweifach phenylirten Thioharnstoffe verläuft analog, wie beim Thioharnstoff selbst (vgl Bd. I, S. 1064—1065), unter Bildung von phenylirten Imidocarbaminthiolsäureestern.

Trisubstituirte[3] Thioharnstoffe mit zwei Phenylresten und einem Alkylrest entstehen leicht durch Addition von Alkylanilinen an Phenylsenföl:

$$C_6H_5N:CS + NH(CH_3)\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$$
$$\text{bezw. } C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot N(CH_3)C_6H_5,$$

während der Triphenylthioharnstoff $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot N(C_6H_5)_2$ (Schmelzpunkt 152°) aus Diphenylamin und Phenylsenföl erst bei mehrtägigem Erhitzen auf ca. 280° in sehr geringer Ausbeute entsteht; die trisubstituirten Thioharnstoffe sind in kalten Alkalien kaum löslich.

Die Darstellung von symmetrisch tetrasubstituirten Thioharnstoffen gelingt nicht analog der Darstellung von Sulfocarbanilid durch Behandlung von secundären Aminen mit Schwefelkohlenstoff, da letzterer auf Aethylanilin z. B. unter Be-

[1] Weith, Ber. **8**, 1523 (1875).

[2] Vgl. Will, Ber. **14**, 1485 (1881); **15**, 338 (1882). — Rathke, Ber. **14**, 1774 (1881). — Werner, Journ. Soc. **57**, 283 (1890). — Bertram, Ber. **25**, 48 (1892).

[3] Gebhardt, Ber. **17**, 2088, 3033 (1884). — Billeter u. Strohl, Ber. **21**, 106 (1888). — Billeter u. v. Pury, Ber. **26**, 1685 (1893).

dingungen, die beim Anilin leichte und glatte Reaction veranlassen, nicht einwirkt[1]. Dagegen gelingt sie mit Hülfe folgender Reactionen[2]:

$$CSCl_2 + NH(C_2H_5)(C_6H_5) = HCl + Cl\cdot CS\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$$

$$Cl\cdot CS\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5) + NH(C_2H_5)(C_6H_5) = HCl + CS\{N(C_2H_5)(C_6H_5)\}_2.$$

Tetraphenylthioharnstoff[3] $CS\{N(C_6H_5)_2\}_2$ ist durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Tetraphenylguanidin (vgl. S. 204) bei 260—270°:

$$\{(C_6H_5)_2N\}_2C{:}NH + CS_2 = \{(C_6H_5)_2N\}_2CS + CNSH$$

gewonnen; er krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, schmilzt bei 195°, löst sich nicht in Alkalien und wird durch Quecksilberoxyd nicht entschwefelt.

Phenyl-oxy-thioharnstoff[4] $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$ entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylsenföl, schmilzt bei 106°, löst sich leicht in Alkalien, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolett bis tief grün, ist sehr zersetzlich und zerfällt schon beim Sieden seiner alkoholischen Lösung in Schwefel, Wasser und Phenylcyanamid:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CN + S + H_2O.$$

Phenylthiosemicarbazid[5] $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylsenföl in kalter alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Chloroform in prismatischen Stäbchen, schmilzt bei 140° unter Gasentwickelung und wird in der Kälte weder von Salzsäure noch von Natronlauge aufgenommen.

Phenyldithiobiuret[6] $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ entsteht durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Phenylthioncarbamincyamid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CN$, welches durch Combination von Cyanamid mit Phenylsenföl erhalten werden kann; es schmilzt bei 174° unter Zersetzung, löst sich sehr leicht in Alkalien und Ammoniakwasser, dagegen nicht in concentrirter Salzsäure.

Phenylirte Thiocarbaminchloride[7] entstehen durch Einwirkung von Thiophosgen auf Alkylaniline:

$$CSCl_2 + C_6H_5\cdot NH(C_2H_5) = HCl + C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot Cl,$$

liefern beim Erwärmen mit Alkohol Thiocarbaminoxyde:

$$2\,C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CSCl + 2\,C_2H_5\cdot OH = 2\,C_2H_5Cl + H_2O + \begin{matrix} C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS \\ C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS \end{matrix}\Big\rangle O,$$

durch Umsetzung mit Alkoholaten die Thiourethane der Alkylaniline:

$$C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CSCl + NaO\cdot C_2H_5 = NaCl + C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5.$$

---

[1] Vgl. Will, Ber. **14**, 1489 (1891).

[2] Billeter u. Strohl, Ber. **20**, 1631 (1887); **21**, 102 (1888).

[3] Bernthsen u. Friese, Ber. **15**, 1530 (1882). — Bergreen, Ber. **21**, 340 (1888). — Billeter u. Strohl, Ber. **21**, 103 (1888).

[4] E. Fischer u. v. d. Kalle, Ber. **22**, 1934 (1889). — Tiemann, ebenda, 1939. — Voltmer, Ber. **24**, 378 (1891).

[5] Pulvermacher, Ber. **26**, 2812 (1893); **27**, 613 (1894).

[6] Glutz, Ann. **154**, 44 (1870). — Wunderlich, Ber. **19**, 452 (1886). — Hecht, Ber. **25**, 756 (1892). — Fromm, Ber. **25**, 1277 (1892). Ann. **275**, 20 (1893).

[7] Billeter, Ber. **20**, 1629 (1887). — Billeter u. Strohl, Ber. **21**, 102 (1888).

Phenylthiourethan[1] (Phenylsulfurethan, Phenylxanthogenamid), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(SH) \cdot O \cdot C_2H_5$ wird ausserordentlich leicht durch mehrstündiges Kochen von Phenylsenföl mit dem vierfachen Gewicht absoluten Alkohol erhalten (vgl. S. 196), krystallisirt in prächtigen, triklinen Säulen, schmilzt bei 71—72°, löst sich in verdünnten Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert ausgefällt. Die Alkalisalze des Phenylthiourethans sowie das Silbersalz enthalten das Metallatom an Schwefel gebunden (vgl. S. 191—192); denn sie liefern durch Umsetzung mit Halogenalkylen Ester der Phenylimidocarbonthiolsäure $C_6H_5 \cdot N:C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown OH\end{matrix}$, welche durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Anilin (nicht Alkylanilin!) und neutrale Ester der Thiolkohlensäure (Bd. I, S. 1049) gespalten werden, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N:C\begin{matrix}\diagup SK \\ \diagdown O \cdot C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5J = KJ + C_6H_5:N \cdot C\begin{matrix}\diagup S \cdot C_2H_5 \\ \diagdown O \cdot C_2H_5\end{matrix},$$

$$C_6H_5 \cdot N:C\begin{matrix}\diagup S \cdot C_2H_5 \\ \diagdown O \cdot C_2H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 + CO\begin{matrix}\diagup S \cdot C_2H_5 \\ \diagdown O \cdot C_2H_5\end{matrix}.$$

Man erhält ferner aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jod, aus den Alkalisalzen durch Oxydation mit Kaliumferricyanid ein Disulfid des Phenylthiourethans — das Phenylsulfurethansulfür

$$C_6H_5 \cdot N:C\begin{matrix}\diagup S \cdot S \diagdown \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \quad C_2H_5 \cdot O \diagup\end{matrix}C:N \cdot C_6H_5$$

(Schmelzpunkt 100°), welches durch äusserst gelinde wirkende Reductionsmittel — selbst durch kurzes Aufkochen mit alkoholischem Kali — in Phenylsulfurethan wieder zurückverwandelt wird. Oxydirt man Phenylsulfurethan in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid in der Wärme, so entsteht Aethoxy-benzothiazol:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown HS \diagup\end{matrix}C \cdot O \cdot C_2H_5 + O = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup\end{matrix}C \cdot O \cdot C_2H_5.$$

(Benzolring mit H-Atomen ausgeschrieben)

Phenyldithiocarbaminsäure[2] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ entsteht nicht in Form ihres Anilinsalzes bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf

[1] A. W Hofmann, Ber. **2**, 120 (1869); **3**, 772 (1870). — Stephanowitz, Ber. **7**, 692 (1872). — Schiff, Ber. **9**, 1316 (1876). — C. Liebermann, Ann. **207**, 142 (1881). — Bamberger, Ber. **15**, 2164 (1882). — P. Jacobson, Ber. **19**, 1076, 1811 (1886). — P. Jacobson u. Klein, Ber. **26**, 2364 (1893).

[2] Rathke, Ber. **11**, 958 (1878). — Losanitsch, Ber. **24**, 3021 (1891). — Vgl. auch Hlasiwetz u. Kachler, Ann. **166**, 142 (1872).

Anilin (vgl. S. 170), wohl aber in Form ihrer Metallsalze beim Zusammenbringen von Anilin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung mit einer Base, z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + CS_2 + KOH = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot SK + H_2O.$$

Phenylderivate des Guanidins. Symmetrisches Triphenylguanidin[1] $C(:NC_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)_2$ entsteht in zahllosen Reactionen, wo phenylirte Harnstoffe oder Anilide in Reaction treten (vgl. z. B. S. 198, 201), und wird daher bei der Bearbeitung dieser Verbindungen sehr häufig und zuweilen unerwartet erhalten. Sehr bequem wird es durch Einwirkung von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd auf eine siedende alkoholische Lösung äquivalenter Mengen Sulfocarbanilid und Anilin gewonnen:

$$CS(NH\cdot C_6H_5)_2 + NH_2\cdot C_6H_5 + HgO = HgS + H_2O + C(:N\cdot C_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)_2;$$

es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 143° und bildet gut krystallisirbare Salze, wie z. B. das sehr schwerlösliche Nitrat $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$; es zerfällt beim Erhitzen in Anilin und Carbodiphenylimid, liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160—170° Sulfocarbanilid und Phenylsenföl, beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom Sulfocarbanilid und Anilin. — **Symmetrisches Tetraphenylguanidin**[2] $C(:NH)[N(C_6H_5)_2]_2$ entsteht durch Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin bei 150—170°, bildet glänzende octaedrische Krystalle, schmilzt bei 130—131° und ist eine einsäurige Base.

D. Anilidoderivate der aliphatischen Säuren.

„Anilidosäuren" sind Verbindungen, welche man von den Amidosäuren ableiten kann, indem man sich ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Phenyl ersetzt denkt.

Man gelangt zu diesen Verbindungen durch Umsetzung von Anilin mit Halogenderivaten der aliphatischen Säuren[3] (bezw. den halogenirten Säureestern):

$$C_6H_5\cdot NH_2 + CH_2Cl\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H + HCl,$$

zu ihren Nitrilen durch Einwirkung von Anilin auf Cyanhydrine[4]:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CN + NH_2\cdot C_6H_5 = CH_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN + H_2O$$

oder durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an SCHIFF'sche Basen[5] (vgl. S. 179).

In gewissen Fällen hat man bei Ausführung dieser Reactionen ähnliche Unregelmässigkeiten[6] beobachtet, wie bei manchen Umsetzungen von halogenirten Säuren mit Malonsäureester (vgl. Bd. I, S. 664—665); so erhält man durch Umsetzung von α-Bromisobuttersäureester mit Anilin neben dem normalen Reactions-

[1] MERZ u. WEITH, Ztschr. Chem. **1868**, 513, 609; **1869**, 583; **1870**, 72. Ber. **2**, 621 (1869). — A. W. HOFMANN, Ber. **2**, 453, 455 (1869). — WEITH, Ber. **7**, 13, 1306 (1874); **9**, 817 (1876). — RATHKE, Ann. **167**, 213 (1873). — FORSTER, Ann. **175**, 32 (1875). — HENTSCHEL, J. pr. [2] **27**, 500 (1883). — BARR, Ber. **19**, 1765 (1886). — GIRAUD, Bull. **46**, 506 (1886). — NEF, Ann. **270**, 282 (1892). — PRELINGER, Monatsh. **13**, 97 (1892).

[2] WEITH, Ber. **7**, 843 (1874).

[3] Vgl. z. B.: SCHWEBEL, Ber. **10**, 2046 (1877). — NASTVOGEL, Ber. **22**, 1792 (1889). — Vgl. auch PAAL u. OTTEN, Ber. **23**, 2589 (1890).

[4] TIEMANN u. STEPHAN, Ber. **15**, 2034 (1882).

[5] v. MILLER u. PLÖCHL, Ber. **25**, 2022 (1892).

[6] BISCHOFF u. MINTZ, Ber. **25**, 2326 (1892).



produkt (α-Anilidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$) auch die β-Anilidoisobuttersäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$; letztere Säure wird auch abnormer Weise durch Einwirkung von Anilin auf das Acetoncyanhydrin $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$ gebildet.

Sehr eingehend sind die α-Anilidosäuren — Säuren also, welche die Gruppe $C_6H_5 \cdot NH \cdot \overset{}{\underset{\wedge}{C}} \cdot CO_2H$ enthalten, — studirt, während man β-, γ- etc. Anilidosäuren bisher weniger Beachtung geschenkt hat.

Die α-Anilidosäuren spalten bei raschem Erhitzen Kohlensäure unter Bildung von Alkylanilinen ab; bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid (auch schon bei langsamem Erhitzen für sich) liefern sie Derivate des Piperazins (s. dort), z. B.:

$$2C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH - 2H_2O = C_6H_5 \cdot N\left\langle\begin{matrix} CH_2-CO \\ CO-CH_2 \end{matrix}\right\rangle N \cdot C_6H_5.$$

Anilidoessigsäure[1] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$ (Phenylglykokoll, Phenylglycin) schmilzt bei 126—127°, ist in Wasser ziemlich leicht, in Aether schwer löslich und löst frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit tiefgrüner Farbe; K. = 0·0038; vgl. auch unter Indiglau; der Aethylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ — auch durch Erwärmen von Diazoessigester mit Anilin erhältlich — bildet farblose Tafeln und schmilzt bei 58—59°. — **α-Anilidopropionsäure**[2] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern, schmilzt bei 162° und besitzt nur schwach basische Eigenschaften; K. = 0·0022.

IV. Substitutionsprodukte des Anilins, entstanden durch Eintritt von Halogenatomen, Nitroso-, Nitro- oder Sulfogruppen in den Benzolkern, sowie Alkyl- und Säurederivate derselben.

Eine grosse Anzahl wichtiger Verbindungen leitet sich von dem Anilin durch Substitution von Wasserstoffatomen seines Benzolkerns ab, z. B.:

[Strukturformeln: Benzolring mit NH_2 oben und Br unten; Benzolring mit NH_2 oben und SO_3H in meta-Stellung; Benzolring mit NH_2 oben und NO_2 in ortho-Stellung] etc.;

man gelangt zu diesen Verbindungen theils durch directe Substitution des Anilins bezw. seiner Derivate, theils auf Umwegen. Da die Amidgruppe des Anilins gegen viele Agentien sehr empfindlich ist, so muss man in der Regel vor der Ueberführung des Anilins in Substitutionsprodukte sie in geeigneter Weise „schützen". Man erreicht diesen Zweck

[1] Michaelson u. Lippmann, Compt. rend. **61**, 739 (1865). — P. J. Meyer, Ber. **8**, 1156 (1875). — Schwebel, Ber. **10**, 2046 (1877). — O. Fischer u. Hepp, Ber. **20**, 2476 (1887). — Curtius, J. pr. [2] **38**, 436 (1888). — Abenius, Ber. **21**, 1665 (1888). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 639 (1892). — Mauthner u. Suida, Monatsh. **10**, 250 (1889). — Bischoff u. Hausdörfer, Ber. **23**, 1987 (1890); **25**, 2270 (1892).

[2] Tiemann u. Stephan, Ber. **15**, 2036 (1882). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 647 (1892). — Nastvogel, Ber. **22**, 1793 (1889); **23**, 2009 (1890). — Bischoff u. Hausdörfer, Ber. **25**, 2298 (1892). — Reissert, Ber. **25**, 2704 (1892).

sehr bequem, indem man statt des Anilins selbst das Acetanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. S. 187) der Substitution unterwirft; nach Ausführung der Substitution kann dann die Acetylgruppe wieder durch Verseifung entfernt werden; z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OH \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O,$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + HBr,$$
$$C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + KOH = C_6H_4Br \cdot NH_2 + OK \cdot CO \cdot CH_3.$$

In manchen Fällen bewirkt auch schon die Gegenwart einer starken Säure durch Salzbildung einen ausreichenden Schutz der Amidgruppe (vgl. S. 208, 214).

Wie vom Anilin selbst, so leiten sich auch von diesen Substitutionsprodukten Alkyl-, Säurederivate etc. ab, z. B.:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, \quad NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5, \quad Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \text{ etc.}$$

Die Tabelle Nr. 51 auf S. 207 enthält eine Zusammenstellung von Substitutionsprodukten des Anilins und ihren Acetylderivaten.

Durch den Eintritt von Halogenatomen, stärker noch durch den Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern, wird die basische Natur des Anilins abgeschwächt; die derart substituirten Aniline bilden daher nicht so beständige Salze, wie das Anilin selbst; ihre Salze werden vielmehr von Wasser theilweise oder vollständig dissociirt.

Citate zu der Tabelle Nr. 51 auf S. 207: [1] Beilstein u. Kurbatow, Ann. **176**, 27 (1874); **182**, 98 (1876). — [2] Staedel, Ber. **16**, 28 (1883). — [3] Mills, Jb. **1860**, 349. Ann. **176**, 352 (1875). Philos. Magaz. [5] **14**, 6 (1882). — [4] A. W. Hofmann, Ann. **53**, 1 (1845). — [5] Hafner, Ber. **22**, 2524 (1889). — [6] Fittig u. Mager, Ber. **7**, 1175 (1874). — [7] Körner, Jb. **1875**, 342. — [8] Fittig u. Mager, Ber. **8**, 364 (1875). — [9] Scheufelen, Ann. **231**, 175 (1885). — [10] Kekulé, Ztschr. Chem. **1866**, 687. — [11] Fittig u. Büchner, Ann. **188**, 23 (1877). — [12] Büchner, Ber. **8**, 361 (1875). — [13] Hübner, Ann. **209**, 355 (1881). — [14] Hager, Ber. **18**, 2578 (1885). — [15] Remmers, Ber. **7**, 346 (1874). — [16] Görcke, Ber. **8**, 1114 (1875). — [17] Ulffers u. Janson, Ber. **27**, 93 (1894). — [18] Griess, Ann. **121**, 266 (1862). — [19] P. Meyer, Ann. **272**, 220 (1892). — [20] Wurster, Ber. **6**, 1489 (1873). — [21] Sendziuk, Ztschr. Chem. **1870**, 266. — [22] Wroblewsky, Ber. **7**, 1061 (1874). — [23] Kekulé u. Baumhauer, Ber. **2**, 122 (1869). — [24] Fritzsch, Ann. **44**, 291 (1842). — [25] Silberstein, J. pr. [2] **27**, 100 (1882). — [26] Losanitsch, Ber. **15**, 471 (1882). — [27] Gattermann, Ber. **16**, 634 (1883). — [28] Körner u. Wender, Ber. **21c**, 348 (1888). — [29] Griess, Ztschr. Chem. **1866**, 218. — [30] A. W. Hofmann, Ann. **67**, 61 (1848). Jb. **1864**, 421. — [31] Michael u. Norton, Ber. **11**, 108 (1878). — [32] Limpricht, Ann. **177**, 72 (1875). — [33] Limpricht u. Hybbeneth, Ann. **221**, 204 (1883). — [34] Limpricht, Ann. **278**, 249 (1894). — [35] P. Fischer, Ber. **24**, 3806 (1891). — [36] O. Fischer u. Hepp, Ber. **19**, 2991 (1886); **20**, 1251 (1887); vgl. hierzu im Text S. 213. — [37] Ikuta, Ann. **243**, 274 (1887). — [38] V. Meyer u. Stüber, Ann. **165**, 169, 173, 183, 187 (1872). — [39] Walker u. Zincke, Ber. **5**, 114 (1872). — [40] Rinne u. Zincke, Ber. **7**, 1374 (1874). — [41] Merz u. Ris, Ber. **19**, 1749 (1886). — [42] Lellmann, Ann. **221**, 6, 16 (1883). — [43] Lobry de Bruyn, Ber. **26**, 266 (1893). — [44] Körner, Jb. **1875**, 344. — [45] Hübner, Ann. **209**, 352 (1881). — [46] Hübner u. Grethen, Ber. **9**, 775 (1876). — [47] Vgl. die Citate unter Nr. 6 auf S. 214. — [48] Vgl. die Citate unter Nr. 2 auf S. 215. — [49] Staedel u. Bauer.

Tabelle Nr. 51.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt des Monoacetylderivats
$C_6H_4Cl \cdot NH_2$	Ortho-Chloranilin [1]	*Amino-1-chlor-2-benzen*	flüssig	87—88°
„	Meta- „ [1.2]	*Amino-1-chlor-3-benzen*	„	72·5°
„	Para- „ [1.3—5]	*Amino-1-chlor-4-benzen*	70°	172·5°
$C_6H_4Br \cdot NH_2$	Ortho-Bromanilin [6.7]	*Amino-1-brom-2-benzen*	31°	99°
„	Meta- „ [8.9]	*Amino-1-brom-3-benzen*	18°	87·5°
„	Para- „ [2—4.6.7.10—19]	*Amino-1-brom-4-benzen*	62°	168°
$C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$	Dibromanilin [3.4.7.11.15.17—23.33]	*Amino-1-dibrom-2.4-benzen*	79°	146°
$C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$	Symmetr. Tribromanilin [3.4.5.7.11.15.17.23—27.33]	*Amino-1-tribrom-2.4.6-benzen*	119°	232°
$C_6Br_5 \cdot NH_2$	Pentabromanilin [7]	*Amino-pentabrom-benzen*	über 222°	—
$C_6H_4J \cdot NH_2$	Ortho-Jodanilin [28]	*Amino-1-jod-2-benzen*	56·5°	110°
„	Meta- „ [28.29]	*Amino-1-jod-3-benzen*	27°	119·5°
„	Para- „ [10.28—31]	*Amino-1-jod-4-benzen*	63°	183°
$C_6H_4(SO_2 \cdot NH_2) \cdot NH_2$	Meta-Amidobenzolsulfamid [32.33]	*Amino-1-benzen-sulfosäureamid-3*	142°	—
$C_6H_4(SO_2 \cdot SH) \cdot NH_2$	„ -Amidobenzolthiosulfonsäure [34]	*Amino-1-benzen-thiosulfonsäure-3*	167°	—
$C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2 \cdot NH_2$	Anilindisulfonsäureamid [35]	*Amino-1-benzen-disulfosäurediamid-2.4*	235°	—
$C_6H_4(NO) \cdot NH \cdot CH_3$	Para-Nitroso-Methylanilin [36]	—	118°	—
$C_6H_4(NO) \cdot N(NO) \cdot CH_3$	„ „ -Methylphenylnitrosamin [36]	—	101°	—
$C_6H_4(NO) \cdot NH \cdot C_6H_5$	„ „ -Diphenylamin [36.37]	—	143°	—
$C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2$	Ortho-Nitroanilin [39—47.50.58.64]	*Amino-1-Nitro-2-benzen*	71·5°	92—93°
„	Meta- „ [38.48—53.55]	*Amino-1-Nitro-3-benzen*	114°	150°
„	Para- „ [39.41.44.50.52—58.64]	*Amino-1-Nitro-4-benzen*	147°	207°
$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$	Dinitroanilin [59—65]	*Amino-1-Dinitro-2.4-benzen*	176°	120°
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$	Pikramid [38.63.64.66—68]	*Amino-1-Trinitro-2.4.6-benzen*	188°	—
$C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$	Meta-Nitrodimethylanilin [49.69]	*Dimethylamino-1-Nitro-3-benzen*	60°	—
„	Para- „ [70—73]	*Dimethylamino-1-Nitro-4-benzen*	162°	—

Ber. **19**, 1939 (1886). — [50] HÜBNER, Ann. **208**, 300 (1881). — [51] BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. **176**, 44 (1874). — [52] CARNELLEY u. THOMSON, Journ. Soc. **53**, 784 (1888). — [53] MELDOLA u. SALMON, Journ. Soc. **53**, 774 (1888). — [54] NOELTING u. COLLIN, Ber. **17**, 262 (1884). — [55] ARPPE, Ann. **93**, 357 (1854). — [56] A. W. HOFMANN, Jb. **1860**, 349. — [57] MELDOLA, Journ. Soc. **43**, 427 Anm. (1883). — [58] BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. **197**, 83 (1879). — [59] RUDNEW, Ztschr. Chem. **1871**, 202. — [60] LADENBURG, Ber. **17**, 148 (1884). — [61] BARR, Ber. **21**, 1541 (1888). — [62] GOTTLIEB, Ann. **85**, 24 (1853). — [63] CLEMM, J. pr. [2] **1**, 145 (1870). — [64] SALKOWSKY, Ann. **174**, 257 (1874). — [65] HENTSCHEL, J. pr. [2] **34**, 427 (1886). — [66] C. LIEBERMANN u. PALM, Ber. **8**, 378 (1875). — [67] MERTENS, Ber. **11**, 843 (1878). — [68] PISANI, Ann. **92**, 326 (1854). — [69] GROLL, Ber. **19**, 198 (1886). — [70] MERZ, WEITH u. WEBER, Ber. **10**, 761 (1877). — [71] SCHRAUBE, Ber. **8**, 620 (1875). — [72] WURSTER, Ber. **12**, 528 (1879). — [73] BAMBERGER, Ber. **27**, 378 (1894).

A. Halogenderivate des Anilins.

Der Austausch von Kernwasserstoffatomen des Anilins gegen Chlor und Brom[1] gelingt äusserst leicht. Leitet man in die wässerige Lösung eines Anilinsalzes Chlor, oder versetzt man dieselbe mit Bromwasser, so entstehen als Endprodukte der Reaction die symmetrisch constituirten Trihalogenderivate:

NH_2 (Cl, Cl, Cl — Benzolring mit Cl in 2, 4, 6) bezw. NH_2 (Br, Br, Br — Benzolring mit Br in 2, 4, 6);

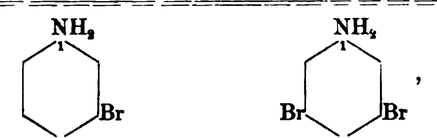
dagegen wirkt Chlor und Brom auf die Lösung des Anilins in 97-procentiger Schwefelsäure fast gar nicht bei gewöhnlicher Temperatur ein[2].

Will man die Reaction auf Zwischenstadien festhalten, so geht man zweckmässig vom Acetanilid aus, welches sich — in Wasser suspendirt oder in Eisessig gelöst — sehr bequem chloriren oder bromiren, bei Anwendung von Chlorjod auch jodiren[3] lässt. Das Halogenatom tritt hierbei zunächst in die Parastellung, darauf in eine der Orthostellungen:

$NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Benzolring) ⟶ $NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Benzolring, Br in para) ⟶ $NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Benzolring, Br in ortho und para).

Es gelingt unter den oben erwähnten Bedingungen nicht, mehr als drei Halogenatome direct in das Anilin einzuführen. Wenn man aber ein Meta-Halogenderivat des Anilins:

[1] Vgl. auch VAUBEL, J. pr. [2] **48**, 75, 315 (1893).
[2] Vgl. HAFNER, Ber. **22**, 2524 (1889).
[3] Vgl. MICHAEL u. NORTON, Ber. **11**, 107 (1878).



welches also die bei der directen Halogenirung intact bleibenden Wasserstoffatome schon substituirt enthält, der weiteren Halogenirung unterwirft, so werden wieder die Stellen 2.4.6 durch Halogen besetzt, und man erhält höhere Halogenderivate des Anilins:

Die zur Amidgruppe in der Metastellung befindlichen Substituenten verhalten sich mithin gewissermassen so, als ob sie gar nicht anwesend wären (vgl. S. 77—78); ihre Gegenwart verringert nicht die Zahl der neu eintretenden Halogenatome, welche die Plätze 2, 4 und 6 zu besetzen streben. Es liegt hier eine Gesetzmässigkeit vor, deren allgemeine Gültigkeit durch besondere Untersuchungen von LANGER[1] geprüft worden ist (vgl. auch S. 219).

Für die Gewinnung derjenigen Halogenderivate, welche durch directe Substitution nicht gebildet werden, stehen andere Methoden zu Gebot. So erhält man Ortho- und Meta-Bromanilin durch Reduction der entsprechenden Bromnitrobenzole, 2-6-Dibromanilin durch Bromiren der Sulfanilsäure zu Dibromsulfanilsäure:

und darauf folgende Abspaltung der Sulfogruppe[2], etc.

Die Monohalogenderivate des Anilins bilden noch wasserbeständige Salze; die Salze der Dihalogenderivate mit flüchtigen Mineralsäuren dagegen zersetzen sich grösstentheils beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung; die Trihalogenderivate[3] endlich bilden mit wässerigen Säuren überhaupt keine Salze mehr.

Darstellung von Parabromanilin: Zu einer Lösung von 50 g Acetanilid in 150 g Eisessig werden 59 g Brom allmählich zugegeben, wobei man, wenn stärkere Erwärmung eintritt, mit Wasser kühlt; aus dem Reactionsgemisch wird das Bromacetanilid mit Wasser ausgefällt. Zur Verseifung werden 50 g Bromacetanilid mit 40 g Kali und 400 g Alkohol einen Tag lang unter Rückfluss gekocht; man destillirt

[1] Vgl. Ber. **15**, 1061, 1328 (1882).
[2] Vgl. HEINICHEN, Ann. **253**, 274 (1889).
[3] Vgl. GATTERMANN, Ber. **16**, 634 (1883).

darauf den Alkohol ab, treibt aus dem Rückstand das Bromanilin mit Wasserdampf ab und reinigt dasselbe durch Krystallisation aus Ligroïn.

Darstellung von Tribromanilin: Man fügt Brom tropfenweise zu Anilin, bis die ganze Masse zu einem dicken Brei gesteht, verdünnt darauf mit Eisessig und fährt unter zeitweiliger Kühlung mit dem Bromzusatz fort, bis die berechnete Menge zugegeben ist. Darauf lässt man erkalten, filtrirt ab, wäscht sorgfältig mit verdünntem Alkohol und Wasser aus, um die leicht löslichen Salze des Mono- und Dibromanilins wegzuschaffen, und krystallisirt die rückständige Masse aus siedendem Alkohol um.

B. Sulfosäuren des Anilins.

Durch Erhitzen mit concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure lässt sich das Anilin leicht sulfuriren; man erhält dabei als erstes Sulfurirungsprodukt die Paraamidobenzolsulfosäure, gewöhnlich schlechtweg Sulfanilsäure (vgl. S. 211) genannt, — eine Substanz, welche in grossen Mengen von der Farbstoffindustrie erzeugt und verbraucht wird, — als zweites Produkt die 2.4-Anilindisulfosäure[1]:

NH_2 (Benzolring) ⟶ NH_2 (Benzolring) SO_3H ⟶ NH_2 (Benzolring) SO_3H, SO_3H;

die Einführung einer grösseren Zahl von Sulfogruppen ist bisher nicht gelungen.

Einige, durch directe Sulfurirung nicht gewinnbare Anilinsulfosäuren — z. B. die in der Farbentechnik gleichfalls verwendete Metaamidobenzolsulfosäure[2] (Metanilsäure) — kann man durch Reduction der entsprechenden Nitrosulfonsäuren (vgl. S. 163) darstellen.

Theoretisch bemerkenswerth ist die Bildung[3] von Anilindisulfosäure $C_6H_3NH_2(1)(SO_3H)(2.4)$ aus Brombenzoldisulfosäure $C_6H_3Br(1)(SO_3H)(2.4)$ durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160—180°; man ersieht daraus, dass die Sulfogruppen ähnlich den Nitrogruppen von gewissen Stellen aus die aromatisch gebundenen Halogenatome beweglich machen (vgl. S. 161).

Die Monosulfosäuren der aromatischen Amine sind farblose Körper von grossem Krystallisationsvermögen; es muss besonders hervorgehoben werden, dass sie in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und

[1] A. W. Hofmann u. Buckton, Ann. **100**, 164 (1856). — Heinzelmann, Ann. **188**, 170 (1877); **190**, 226 (1877). — Lim[illegible] Drebes, Ber. **9**, 551 (1876). — Zander, Ann. **198**, 1 (1879). — Limpricht [illegible] Ber. **18**, 2182 (1885).

[2] Laurent, Compt. rend. **31**, 538 (185[illegible] [illegible]mitt, Ann. **120**, 163 (1861). — Berndsen, Ann. **177**, 82 (1875). — Limpricht [illegible] 1349 (1874). — Beckurts, Ann. **181**, 209 (1876). — Ostwald, J. pr. [2] **32**, [illegible] Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 406 (1889). — Janowsky, Monatsh. **3**, 244 (18[illegible] [illegible]äussermann, Cöthener Chem. Ztg. **17**, 209 (1893).

[3] P. Fischer, Ber. **24**, 3806 (1891).

sich dadurch mithin wesentlich von den Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 132) unterscheiden. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, wohl aber leicht mit Basen zu Salzen; daher lösen sie sich leicht in wässerigen Alkalien (freien und kohlensauren) und werden aus dieser Lösung durch Säuren niedergeschlagen. Vielleicht sind die sogenannten „freien" Amidosulfosäuren als innere Salze:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}\overset{V}{N}H_3 \\ | \\ SO_3\end{matrix}$$

aufzufassen; dafür spricht auch, dass sich die freien Säuren meist nicht, die Natriumsalze dagegen, welche jedenfalls eine freie Amidgruppe — z. B. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$ — enthalten, leicht durch Essigsäureanhydrid acetyliren lassen[1].

Sulfanilsäure[2] $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ (Paraamidobenzolsulfosäure, *Amino-1-Benzensulfosäure-4*) — 1845 von GERHARDT entdeckt — krystallisirt aus Wasser in wasserhaltigen Tafeln, aus rauchender Salzsäure wasserfrei, verkohlt beim Erhitzen auf 280—300° und löst sich in 166 Thln. Wasser von 10° auf; K = 0·0581. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie reichlich Chinon, mit Kaliumpermanganat Azobenzoldisulfosäure; in warmer wässeriger Lösung mit überschüssigem Brom behandelt, liefert sie Tribromanilin (vgl. S. 208—209).

Darstellung von Sulfanilsäure: 1 Thl. Anilin wird mit 3 Thln. schwach rauchender Schwefelsäure (von 8—10% Anhydridgehalt) 3—4 Stunden auf 180° erhitzt; beim Eingiessen in Wasser fällt nun die Sulfanilsäure krystallinisch aus; sie kann durch Behandlung der Lösung ihres Natriumsalzes mit Thierkohle gereinigt werden.

Als **Sulfimidoverbindungen** bezeichnet CLEVE[3] Verbindungen, welche als Anhydride der Amidosulfosäuren angesehen werden können und durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren erhalten werden. Sie sind im Allgemeinen indifferente, gegen Alkalien und Säuren sehr beständige Körper. **Meta-Sulfimidobenzol** $C_6H_4\langle\begin{matrix}NH \\ | \\ SO_2\end{matrix}$ löst sich sehr leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in gelben, spiessigen Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Die Moleculargrösse dieser Verbindungen ist noch nicht festgestellt.

---

[1] NIETZKI u. BENCKISER, Ber. **17**, 707 (1884).

[2] GERHARDT, Ann. **60**, 312 (1846). — BUCKTON u. HOFMANN, Ann. **100**, 163 (1856). — SCHMITT, Ann. **120**, 129 (1861). — V. MEYER, Ann. **156**, 290 (1870). — ADOR u. V. MEYER, Ann. **159**, 1, 8 (1871). — PRATESI, Ber. **4**, 970 (1871). — KOPP, Ber. **4**, 978 (1871). — LIMPRICHT, Ber. **7**, 1349 (1874). Ann. **177**, 75 (1875). — SCHRADER, Ber. **8**, 760 (1875). — GOSLICH, Ann. **180**, 95 (1875). — WENGHÖFER, J. pr. [2] **16**, 454 (1877). — LAAR, J. pr. [2] **20**, 242 (1879). Ber. **14**, 1933 (1881). — JANOWSKY, Monatsh. **3**, 238 (1882). — OSTWALD, J. pr. [2] **32**, 352 (1885). Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 406 (1889). — LIMPRICHT u. ZIEGELER, Ber. **18**, 1414 (1885).

[3] Ber. **20**, 1534 (1887).

C. Nitrosoderivate des Anilins und der Alkylaniline.

Die Kenntniss der sehr interessanten, im Kern nitrosirten Derivate aromatischer Amine verdankt man namentlich Untersuchungen von Baeyer u. Caro, sowie von Otto Fischer u. Hepp.

Während man früher in den Verbindungen, die in diesem Abschnitt behandelt werden sollen, die Nitrosogruppe —NO als einwerthigen Substituenten eines Benzolwasserstoffatoms annahm, z. B.:

$$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO \text{ (Benzolring mit H, H, H, H; } N(CH_3)_2 \text{ und NO in Parastellung)},$$

ist man jetzt geneigter, sie als Chinonderivate, z. B.:

$$\text{Ring } C_6H_4 \text{ mit } \overset{v}{N}(CH_3)_2 \text{ und N, verbunden über O} \quad \text{bezw.} \quad \overset{v}{N}(CH_3)_2{=}C{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}N, \ \overset{v}{N}(CH_3)_2{-}O{-}N$$

anzusprechen[1]; diese Auffassung entspricht den Anschauungen, welche im Lichte neuerer Untersuchungen für die nahe verwandte Klasse der Nitrosophenole geboten erscheinen; Näheres vgl. dort. Für die Formulirung der Bildungsweisen und Umsetzungen sind indess die älteren Formeln bequemer.

Paranitrosoanilin[2] $C_6H_4(NO)\cdot NH_2$ gewinnt man, indem man 1 Thl. Nitrosophenol mit 5 Thln. Salmiak und 10 Thln. essigsaurem Ammoniak unter Zusatz von wenig Ammoniumcarbonat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt:

$$C_6H_4(NO)\cdot OH + NH_3 = C_6H_4(NO)\cdot NH_2 + H_2O;$$

es krystallisirt aus Benzol in stahlblauen Nadeln, schmilzt bei 173° bis 174°, verbindet sich mit Mineralsäuren zu Salzen, die sich in Wasser leicht mit gelber Farbe lösen, mit Aetznatron in alkoholischer Lösung zu dem Natriumsalz $C_6H_6N_2O + NaOH + H_2O$. Durch Kochen mit Natronlauge wird es wieder unter Ammoniakentwickelung in Nitrosophenol zurückgeführt, durch Reduction in Paraphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$,

[1] Vgl. O. Fischer u. Hepp, Ber. **20**, 1252 (1887).
[2] O. Fischer u. Hepp, Ber. **20**, 2474 (1887); **21**, 684 (1888).

durch Einwirkung von Hydroxylamin in Chinondioxim (s. dort) verwandelt.

Die Bildung der **Paranitrosoderivate von secundären Anilinbasen** durch die FISCHER-HEPP'sche Umlagerung ist schon S. 183 erwähnt. Die so entstehenden Verbindungen — z. B. $C_6H_4(NO)\cdot NH(CH_3)$, $C_6H_4(NO)\cdot NH\cdot C_6H_5$ etc., vgl. die Tabelle Nr. 51 auf S. 207 — bilden grüne Krystalle, lösen sich leicht in wässerigen Alkalien und werden aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder gefällt; beim Erhitzen mit Alkalien liefern sie unter Abspaltung von primärem Amin das Nitrosophenol $C_6H_4(NO)\cdot OH$; von salpetriger Säure werden sie in Nitroso-Nitrosamine, wie $C_6H_4(NO)\cdot N(NO)\cdot CH_3$, übergeführt.

Von grosser praktischer Bedeutung sind die **Paranitrosoderivate der tertiären Anilinbasen**; wie S. 174 schon mitgetheilt ist, bilden sie sich äusserst leicht aus tertiären Basen (vgl. indess S. 221) durch Einwirkung von salpetriger Säure (vgl. S. 214 die Darstellungsvorschrift); ihr Prototyp ist das von BAEYER u. CARO entdeckte Nitrosodimethylanilin, das in der Farbenindustrie als Durchgangsprodukt für die Gewinnung wichtiger Farbstoffe (vgl. Methylenblau, Indophenole) in grossen Mengen benutzt wird.

Paranitrosodimethylanilin[1] $C_6H_4(NO)\cdot N(CH_3)_2$ (vgl. S. 212) krystallisirt in grossen, prachtvoll grüngefärbten Blättern, schmilzt bei 85° und liefert durch Reduction Paraamido-, durch Oxydation Paranitrodimethylanilin. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien zerfällt es in Nitrosophenol und Dimethylamin (vgl. Bd. I, S. 242), bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Kali — auch beim Erhitzen mit Formaldehydlösung — liefert es Tetramethyldiamido-azoxybenzol $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4—N—N—C_6H_4.N(CH_3)_2$ (die beiden N durch O verbunden). — Salzsaures Nitrosodimethylanilin $C_8H_{10}N_2O.HCl$ krystallisirt in kleinen gelblichen Nadeln, löst sich in Wasser ziemlich leicht zu einer intensiv gelben Lösung; es lässt sich nicht längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren; beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird es unter Bildung von Amidodimethylanilin und Amido-dichlor-dimethylanilin zersetzt:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + 4HCl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_2O + 4Cl$$
$$= (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2 + H_2O + 2HCl.$$

— Nitrosodimethylanilin bildet leicht mit anderen Körpern Additionsprodukte, z. B. mit Anilin eine Verbindung $(C_8H_{10}N_2O)_2.C_6H_7N$, welche in prächtigen, dunkel stahlblauen Nadeln anschiesst.

[1] BAEYER u. CARO, Ber. **7**, 809, 963 (1874). — BAEYER u. SCHRAUBE, Ber. **8**, 616 (1875). — WURSTER, Ber. **12**, 523 (1879). — DAFERT, Monatsh. **4**, 503 (1883). — MELDOLA, Journ. Soc. **39**, 37 (1881). — MÖHLAU, Ber. **19**, 2010 (1886). — PINNOW u. PISTOR, Ber. **26**, 1313 (1893); **27**, 607 (1894). — EHRLICH u. COHN, Ber. **26**, 1756 (1893).



Darstellung von Nitrosodimethylanilin: Zu einer gut gekühlten Lösung von 20 g Dimethylanilin in 100 g 20-proc. Salzsäure fügt man unter Umrühren langsam eine concentrirte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit; nach etwa einstündigem Stehen saugt man das abgeschiedene salzsaure Nitrosodimethylanilin ab, wäscht es mit verdünnter Salzsäure nach, suspendirt es darauf in Wasser und zersetzt es in der Kälte mit Natronlauge. Man schüttelt nun das freie Nitrosodimethylanilin mit Aether aus und erhält es nach dem Einengen der ätherischen Lösung in gelbgrünen Krystallblättern.

D. Nitroderivate des Anilins, des Acetanilids und der Alkylaniline.

Im Anilin selbst, wie in seinen Derivaten kann man Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Nitrirung gegen die Nitrogruppe auswechseln; über die Nitrirung des Anilins in der Amidgruppe vgl. S. 184 unter Phenylnitramin.

Nitrirt man Anilin, als schwefelsaures Salz in kalter englischer Schwefelsäure gelöst, unter starker Abkühlung mit der für den Eintritt einer Nitrogruppe berechneten Menge rauchender, ebenfalls mit Schwefelsäure sehr stark verdünnter Salpetersäure[1], so erhält man ein Gemisch der drei isomeren Nitraniline, welches die Meta- und Paraverbindung sehr reichlich, die Orthoverbindung nur spärlich enthält; bei der Destillation des Gemisches mit Wasserdampf gehen das Ortho- und Metanitranilin über, Paranitranilin bleibt zurück.

Nitrirt man Acetanilid[2], in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit der berechneten Menge Salpetersäure bei sehr niedriger Temperatur, so erhält man fast ausschliesslich Paranitroacetanilid (vgl. S. 217 die Vorschrift). — Auch durch Nitriren von Benzylidenanilin[3] $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ in schwefelsaurer Lösung erhält man einheitliches Paranitranilin.

Nitrirt man Benzanilid[4] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit rauchender Salpetersäure bei 10—15° ohne Zusatz von Schwefelsäure, so entstehen Orthonitro- und Paranitrobenzanilid in reichlicher Menge, Metanitrobenzanilid dagegen meist nur in geringer Menge.

Bei der Nitrirung von Dimethylanilin[5] mit Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure entsteht dagegen neben geringeren Mengen Paranitrodimethylanilin als Hauptprodukt das Metanitrodimethylanilin.

Um die Nitrogruppe — zwecks Gewinnung von Orthonitranilin — vorwiegend in die Orthostellung zur Amidgruppe zu dirigiren[6], besetzt

[1] Hübner u. Frerichs, Ann. **208**, 299 (1881).

[2] Körner, Jb. **1875**, 344. — Noelting u. Collin, Ber. **17**, 261 (1884).

[3] Farbenfabr. vorm. Bayer & Co. (D. R.-Pat. 72 173), Ber. **27 Ref.**, 222 (1894).

[4] Hübner, Ann. **208**, 292 (1881).

[5] Merz, Weith u. Weber, Ber. **10**, 761 (1877). — Nölting u. Collin, Ber. **17**, 268 (1884). — Groll, Ber. **19**, 198 (1886). — Noelting, Ber. **19**, 545 (1886).

[6] Nietzki u. Benckiser, Ber. **18**, 294 (1885). — Turner, Ber. **25**, 985 (1892). — Wülfing (D. R.-Pat. 65212 u. 66060), Ber. **26 Ref.**, 115, 262 (1893).

man im Acetanilid oder Oxanilid die Parastellung zunächst durch eine Sulfogruppe, nitrirt die Sulfosäure und spaltet schliesslich die Sulfogruppe wieder ab:

$NH \cdot CO \cdot CH_3$ (Benzolring) ⟶ $NH.CO \cdot CH_3$, SO_3H (Benzolring) ⟶ $NH \cdot CO \cdot CH_3$, NO_2, SO_3H (Benzolring) ⟶ NH_2, NO_2 (Benzolring).

Bei **stärkerer Nitrirung** geht das Acetanilid in 2·4-Dinitroacetanilid:

$NH \cdot CO \cdot CH_3$, NO_2, NO_2 (Benzolring)

über. — Aus dem Dimethyl- und Diäthylanilin erhält man durch energische Nitrirung[1] Verbindungen, welche an Stelle einer Alkylgruppe eine Nitrogruppe in die Amidogruppe eingeführt enthalten, demnach Derivate der Monoalkylderivate sind, wie $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO_2)(CH_3)$ und $C_6H(NO_2)_4 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$; aus den Dinitrodialkylanilinen von der allgemeinen Formel $C_6H_3(\overset{4}{NO_2})(\overset{2}{NO_2})(\overset{1}{NR_2})$ wird auch durch Einwirkung von Chromsäure ein Alkylrest aboxydirt.

Ein anderer Weg zur Gewinnung von Nitroanilinen besteht in der partiellen Reduction[2] der Dinitrobenzole:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 6H = C_6H_4(NH_2)(NO_2) + 2H_2O$$

und ist namentlich für die Darstellung des Metanitranilins (vgl. S. 217 die Vorschrift) von Bedeutung. Die partielle Reduction lässt sich im Laboratorium sehr bequem durch Schwefelammonium bewirken; bei der Anwendung von Zinn bezw. Zinnchlorür und Salzsäure gelingt sie nur, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet (vgl. S. 166).

Nitroderivate des Anilins, welche die Nitrogruppe in Ortho- oder Parastellung zur Amidgruppe enthalten, sind ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogennitroverbindungen[3] (vgl. S. 161), Nitrophenole[4] oder Nitrophenoläther[5] erhalten worden, z. B.:

$$C_6H_4(NO_2) \cdot OH + NH_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2 + H_2O.$$

Auch sei an ihre Bildung durch Umlagerung des Phenylnitramins $C_6H_5 \cdot NH(NO_2)$ (S. 184) erinnert, die in theoretischer Beziehung von erheblichem Interesse ist, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass bei dem üblichen Nitrirungsprocess

---

[1] v. Romburgh, Rec. trav. chim. **2**, 31, 108, 305 (1883); **6**, 253 (1887); **8**, 215, 248, 273 (1889). — Mertens, Ber. **19**, 2123 (1886).

[2] Muspratt u. A. W. Hofmann, Ann. **57**, 215 (1845). — Kekulé, Chemie d. Benzolderivate Bd. I, S. 87 (Erlangen 1867). — Anschütz u. Heusler, Ber. **19**, 2161 (1886). — Wülfing (D. R.-Pat. 67018), Ber. **26** Ref., 421 (1893).

[3] Vgl. z. B.: Willgerodt, Ber. **9**, 978 (1876).

[4] Merz u. Ris, Ber. **19**, 1749 (1886). [5] Salkowsky, Ann. **174**, 257 (1874).

die Nitrogruppe zunächst in die Amidgruppe tritt und darauf erst durch die umlagernde Wirkung der Mineralsäure in den Benzolkern dirigirt wird[1].

Die Nitraniline sind wohl krystallisirbare Verbindungen von gelber Farbe, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

An ihrem Verhalten ist besonders die Verfolgung des Einflusses interessant, welchen die Nitrogruppe von verschiedenen Stellen des Benzolkerns aus auf die Amidogruppe ausübt. Es zeigt sich zunächst bezüglich der Basicität, dass dieser Einfluss in der Metastellung am geringsten ist; wenn man z. B. gleiche Mengen (je 0·5171 g) der salzsauren Nitraniline mit der gleichen Menge Wasser (27 ccm) kurze Zeit aufkocht und hierauf bei 75° zur Trockne dampft, so findet man, dass

von Ortho-Nitranilinchlorhydrat . . . 63·8 %,
„ Meta- „ . . . 3·4 %,
„ Para- „ . . . 13·1 %

in Base und Salzsäure gespalten sind[2]; der basische Charakter ist also beim Metanitranilin am wenigsten, beim Orthonitranilin am meisten geschwächt.

Umgekehrt wird im Acetanilid der saure Charakter der acetylirten Amidogruppe durch die im Kern befindlichen Nitrogruppen verstärkt, und wieder ist der Einfluss von der Metastelle aus kaum merkbar. Denn während Ortho- und Paranitracetanilid leicht in kalter wässeriger Kalilauge (1:2) sich auflösen, ist das Metanitroacetanilid in wässerigem Kali nicht löslich[3].

Gelegentlich dieser Erscheinungen (vgl. S. 77—78) muss ferner erwähnt werden, dass Paranitroanilin beim Kochen mit concentrirter Natronlauge unter Ammoniakentwickelung in Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)\cdot OH$ verwandelt wird, während Metanitranilin ebensowenig wie Anilin selbst eine entsprechende Umwandlung erfährt[4].

Ein interessantes Beispiel für den modificirenden Einfluss der Nitrogruppe auf die Reactionen der Amidgruppe bietet auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Paranitroanilin. Das hierdurch entstehende Paranitrodiazobenzol wird durch Alkalien mit weit grösserer Leichtigkeit als das Diazobenzol — schon unter dem Einfluss verdünnter Alkalilaugen und bei niederer Temperatur — in das Alkalisalz einer isomeren Substanz umgelagert, welche der S. 181—182 als Phenylnitrosamin beschriebenen Substanz analog ist, demnach von ihren Entdeckern Schraube u. Schmidt als **Paranitrophenylnitrosamin**[5] $NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO$ interpretirt wird; das Natriumsalz dieser Substanz (gold-

[1] Vgl. Bamberger, Ber. **27**, 586 (1894).
[2] Lellmann, Ber. **17**, 2719 (1884).
[3] Kleemann, Ber. **19**, 336 (1886). [4] P. Wagner, Ber. **7**, 76 (1874).
[5] Schraube u. Schmidt, Ber. **27**, 514 (1894). — v. Pechmann u. Frobenius, ebenda, 672. — Bamberger, ebenda, 1951. — Hantzsch, Ber. **27**, 2969 (1894).

gelbe, krystallwasserhaltige Blättchen) liefert bei der Einwirkung von Jodmethyl p-Nitrophenylmethylnitrosamin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO$, das Silbersalz den p-Nitrodiazobenzol-methyläther $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot CH_3$. Während nun das Phenylnitrosamin in freiem Zustand nicht beständig ist, kann man das freie Paranitrophenylnitrosamin bei Eiskälte aus seinen Salzen durch Essigsäure als krystallinischen, hell citronengelben Niederschlag abscheiden, der in Berührung mit Salzsäure erst nach stundenlangem Stehen unter Bildung des Paranitrodiazobenzolchlorids $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot Cl$ wieder in Lösung geht, bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von salpetriger Säure freilich diese Umlagerung in wenigen Minuten erleidet; es verpufft bei 54—55°.

Die Schmelzpunkte der Nitraniline, Nitrodimethylaniline und Nitroacetanilide vgl. in der Tabelle Nr. 51 auf S. 207, ebendaselbst weitere Litteraturangaben.

Von praktischer Bedeutung für die Theerfarbenindustrie ist das **Paranitroanilin** als Componente für Azofarbstoffe[1]; über seine technische Anwendung in Form des Paranitrophenylnitrosamin-Natriums vgl. S. 282; auch **Metanitranilin** wird in beschränktem Mass zur Herstellung einiger Azofarbstoffe verwendet. Zu erwähnen ist ferner ein **Hexanitrodiphenylamin**[2] $NH\{C_6H_2(NO_2)_3\}_2$ (Schmelpunkt 238°), welches durch Nitriren von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin erhalten wird; es besitzt ausgeprägten Säurecharakter und bildet wasserbeständige Salze; das Ammoniumsalz — rothbraune Krystalle — stellt den gelben Farbstoff „Aurantia“ dar, welcher beschränkte Anwendung zum Färben von Leder findet; bemerkenswerth ist die stark reizende Wirkung, welche die Substanz auf die Haut mancher Individuen ausübt.

Darstellung von Metanitroanilin. Man leitet in ein Gemisch von 20 g Metadinitrobenzol, 75 g Alkohol und 13 g concentrirter Ammoniakflüssigkeit, welches sich in einem tarirten Kolben befindet, bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, erhitzt darauf am Rückflusskühler zum Sieden und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtszunahme; das Einleiten von Schwefelwasserstoff und Erhitzen wiederholt man so oft, bis eine Gewichtszunahme von 12 g erreicht ist. Dann fällt man die alkoholische Lösung durch Wasser aus und entzieht dem Niederschlag, welcher aus Schwefel und Nitranilin besteht, das letztere durch successives Auskochen mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure, dampft die filtrirten Auszüge ein und fällt aus ihnen durch Ammoniak das Nitranilin aus, das durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt werden kann.

Darstellung von Paranitroacetanilid und Paranitroanilin. Man löst 10 Th. Acetanilid in etwa dem gleichen Gewicht heissem Eisessig, lässt bis zur eben beginnenden Krystallisation abkühlen und giesst nun langsam in 40 Th. concentrirter Schwefelsäure. In diese Lösung lässt man unter Abkühlung mit einem Gemisch von Kochsalz und Eis ein Gemisch von 5·9 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1·478) mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam einlaufen, lässt darauf einige Zeit stehen und giesst in geeistes Wasser; durch einmaliges Umkrystallisiren des abge-

[1] Vgl. Erdmann, Chem. Ind. **17**, 290 (1894).
[2] Vgl. Gnehm, Ber. **7**, 1399 (1874); **9**, 1245 (1876).

schiedenen Niederschlags aus verdünntem Alkohol erhält man reines Paranitroacetanilid. — Zur Verseifung übergiesst man 10 Th. fein verriebenes Nitroacetanilid mit 80 Th. Alkohol, fügt eine concentrirte wässerige Lösung von 3·5 g Aetzkali hinzu und lässt eine halbe Stunde unter Rückfluss sieden; darauf fügt man zu der heissen Lösung das 3—4-fache Volum heissen Wassers und lässt allmählich erkalten, wobei sich das Paranitroanilin abscheidet.

Fünfzehntes Kapitel.

Die Homologen des Anilins.

Darstellungsweisen.

Für die Gewinnung von Anilinhomologen kann man von den Mononitroderivaten der Benzolhomologen ausgehen und diese nach den S. 164—167 beschriebenen Methoden reduciren, z. B.:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 6H = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Man wird diese einfache und glatte Bildung stets bevorzugen, wenn der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff leicht zugänglich ist, bei der Nitrirung ein einheitliches Nitroderivat oder mehrere leicht von einander trennbare Nitroderivate liefert, und wenn bei der Nitrirung diejenige Stelle des Benzolkerns substituirt wird, die man der Amidgruppe zuzuweisen wünscht.

In manchen Fällen wird man sich aber auch mit Vortheil der wichtigen, von Merz und Weith und ihren Schülern ausgearbeiteten Reaction[1] bedienen, welche es erlaubt, die Hydroxylgruppe der Phenole durch Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Chlorzink, Chlorcalcium oder ähnlichen Mitteln auf Temperaturen zwischen 250° und 350° gegen Amid auszuwechseln (vgl. S. 167), z. B.:

$$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot OH + NH_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot NH_2 + H_2O;$$

mit der Bildung des primären Amins verläuft hier stets gleichzeitig die Bildung des entsprechenden secundären Amins, z. B.:

$$2(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot OH + NH_3 = \{(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3\}_2NH + 2H_2O.$$

Besonders eignet sich die Reaction zur Gewinnung von gemischten, secundären aromatischen Aminen, wobei man das Ammoniak durch ein aromatisches Amin ersetzt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2O.$$

Während man bei diesen Reactionen die Amidgruppe in einen schon mit den Seitenketten versehenen Benzolkern einführt, besitzt man nun

[1] Vgl. Buch, Ber. **14**, 2345 (1881); **17**, 2634 (1884). — Merz u. Müller, Ber. **20**, 544 (1887). — P. Müller, ebenda, 1039. — Lloyd, ebenda, 1254.

aber andererseits auch die Möglichkeit, umgekehrt vorzugehen, d. h. vom einfachsten aromatischen Amin durch Einfügung von Seitenketten zu seinen Homologen aufzusteigen. Solche Vorgänge bieten nicht nur ein wissenschaftliches, sondern für einige Fälle auch ein hervorragendes, praktisches Interesse dar. Es ist schon S. 174—175 angegeben worden, dass man diese Vorgänge[1] realisirt, indem man die halogenwasserstoffsauren Salze der secundären oder tertiären fett-aromatischen Amine bezw. die quaternären Ammoniumsalze auf höhere Temperatur (250°—350°) erhitzt; so spielen sich beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid die folgenden Reactionen ab:

$$C_6H_5\cdot N(CH_3)_3J = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2.HJ$$
$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2.HJ = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH(CH_3).HJ$$
$$(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH(CH_3).HJ = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH_2.HJ;$$

durch Anwendung dieser Reaction gelang es A. W. Hofmann, ein Anilin herzustellen, in welchem alle fünf Kernwasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind:

$$(CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_2.HJ = (CH_3)_5C_6\cdot NH_2.HJ.$$

Bemerkenswerth ist, dass sich bei der Einführung der Methylgruppen in das Anilin bezüglich der Stellung die gleichen Regelmässigkeiten zeigen, wie bei der Bromirung (vgl. S. 208—209); man erhält zunächst Paratoluidin, unsymmetrisches Metaxylidin und Mesidin:

NH_2 ⟶ NH_2, CH_3 ⟶ NH_2, CH_3, CH_3 ⟶ NH_2, CH_3, CH_3, CH_3;

während es nun nicht gelingt, das Mesidin weiter zu methyliren, kommt man von dem symmetrischen Metaxylidin, welches die Metastellen zur Amidgruppe schon methylirt enthält:

NH_2, CH_3, CH_3,

leicht zum vollständig methylirten Anilin. — Zur Ausführung dieser Reactionen kann man übrigens auch die salzsauren Salze der primären Amine mit Methylalkohol direct erhitzen; es treten dann zunächst die

[1] A. W. Hofmann u. Martius, Ber. 4, 742 (1871). — A. W. Hofmann, Ber. 5, 704, 720 (1872); 7, 526 (1874); 18, 1821 (1885). — Noelting u. Baumann, Ber. 18, 1149 (1885). — Noelting u. Forel, Ber. 18, 2680 (1885). — Limpach, Ber. 21, 640, 642 (1888). Journ. Soc. 61, 420 (1892).

Methylgruppen in die Amidgruppe ein, und bei höherer Temperatur erfolgt darauf die Wanderung in den Kern.

Alkylreste kann man ferner in den Kern des Anilinmoleculs einführen[1], indem man Anilin mit Alkoholen und Chlorzink auf höhere Temperatur erhitzt, z. B.:

$$C_2H_5\cdot OH + C_6H_5\cdot NH_2 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_2O;$$

bei Anwendung von Isobutylalkohol gelingt die Reaction schon durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol (ohne Chlorzink) auf 230°; der Alkylrest tritt bei diesen Reactionen meist in die Parastellung zur Amidgruppe[2].

Allgemeine Charakteristik.

Wie das Anilin selbst (vgl. S. 168 ff.), so sind seine Homologen farblose Verbindungen von ausgeprägt basischem, aber nicht alkalischem Charakter, in Wasser nicht oder wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, unzersetzt destillirbar; bei gewöhnlicher Temperatur sind sie theils flüssig, theils krystallisirt.

Ihre Amidgruppe ist zu denselben Reactionen befähigt, wie diejenige des Anilinmoleculs; sie ist also durch salpetrige Säure diazotirbar, durch Einwirkung von Halogenalkylen alkylirbar, durch Einwirkung von Eisessig acetylirbar, reagirt mit Chloroform und alkoholischem Kali unter Bildung von Isonitrilen, mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von disubstituirten Thioharnstoffen etc. etc. Zur raschen Identificirung der einzelnen Amine bedient man sich häufig der Acetylderivate (vgl. die Tabelle Nr. 52 auf S. 223) und Sulfoharnstoffe, welche durch Behandlung der Basen mit Eisessig (rascher mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid) bezw. mit Schwefelkohlenstoff leicht gewonnen und auch in kleinen Mengen durch ihre Schmelzpunkte erkannt werden können, da sie sehr leicht krystallisiren.

Die Wasserstoffatome des Benzolkerns andererseits sind gleichfalls leicht substituirbar, doch wird die Zahl und Stellung der eintretenden Substituenten — gegenüber den entsprechenden Vorgängen beim Anilin selbst — natürlich durch die Gegenwart der Seitenketten zuweilen modificirt. So erhält man z. B. durch Bromiren in verdünnter, saurer Lösung aus dem Anilin das symmetrische Tribromanilin, aus Ortho- und Paratoluidin dagegen nur Dibromderivate (vgl. S. 208—209):

NH_2 / Br, CH_3 / Br (Benzolring) und NH_2 / Br, Br / CH_3 (Benzolring);

[1] Studer, Ann. **211**, 234 (1881). — Calm, Ber. **15**, 1642 (1882). — Benz, ebenda, 1646. — Louis, Ber. **16**, 105 (1883). — Beran, Ber. **18**, 131 (1885).

[2] Vgl. indess Effront, Ber. **17**, 2317 (1884).

beim Nitriren von Paraacettoluidid tritt die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Amidgruppe (vgl. S. 155, 214—215):

$$\text{NH·CO·CH}_3,\ \text{NO}_2,\ \text{CH}_3$$

etc. etc. —

Durch die Gegenwart der Seitenketten können manche Substitutionsreactionen auch ganz verhindert werden. So lässt sich das Dimethylparatoluidin durch salpetrige Säure nicht nitrosiren; es erscheint dies begreiflich, da das Dimethylanilin bei der Nitrosirung das Parawasserstoffatom austreten lässt (vgl. S. 174, 213), dieses aber hier schon durch Methyl substituirt ist. In der That kann nun das Dimethylmetatoluidin, dessen Methylgruppe nicht die Substitution in der Parastelle versperrt, leicht nitrosirt werden[1]. Dagegen erscheint es sehr auffallend, dass wieder das Dimethylorthotoluidin:

$$\text{N(CH}_3)_2,\ \text{CH}_3$$

der Nitrosirung unzugänglich ist und überhaupt in vielen Reactionen — Combination mit Diazoverbindungen, Condensation mit Aldehyden etc. —, welche mit dem Dimethylanilin sehr leicht eintreten (vgl. S. 174), sein Parawasserstoffatom nicht austauscht[2].

Entsprechend der Bildung von Chinon aus Anilin (S. 171) können Homologe des Chinons durch Oxydation von Anilinhomologen entstehen; zuweilen beobachtet man sogar, dass zur Ermöglichung dieses Reactionsverlaufs eine zur Amidgruppe paraständige Methylgruppe eliminirt wird; so entsteht sehr leicht durch Oxydation des Mesidins das m-Xylochinon:

$$\text{NH}_2\text{—C}(\text{CH}_3\text{—C},\ \text{C—CH}_3,\ \text{H—C},\ \text{C—H})\text{C—CH}_3 \longrightarrow \text{CO}(\text{CH}_3\text{—C},\ \text{C—CH}_3,\ \text{H—C},\ \text{C—H})\text{CO}$$

Durch Oxydation von Paratoluidin mit Chromsäuregemisch[3] wird (neben Paraazotoluol und anderen Produkten) Amidotoluchinon-di-p-tolylimid:

[1] Wurster u. Riedel, Ber. **12**, 1796 (1879).
[2] Vgl. Weinberg, Ber. **25**, 1610 (1892).
[3] Green, Ber. **26**, 2772 (1893).

```
          N·C6H4·CH3
          ‖
          C
        /   \
NH2·C         C·H
    ‖         ‖
  H·C         C·CH3
        \   /
          C
          |
          N·C6H4·CH3
```

gebildet.

Die Oxydation der Seitenketten unter Wahrung der Amidgruppen[1] gelingt, wenn man die Amidgruppe durch Acylirung schützt. So können die Acettoluidide $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetylamidobenzoësäuren $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ verwandelt werden.

Einzelne Glieder.

Ueber die physikalischen Constanten einer grösseren Zahl von Anilinhomologen, sowie über die Schmelzpunkte ihrer häufig zur Charakterisirung benutzten Acetylverbindungen (vgl. S. 220) giebt die Tabelle Nr. 52 auf S. 223 eine Uebersicht.

Citate zu der Tabelle Nr. 52 auf S. 223: [1] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **156**, 66 (1870). — [2] Neubeck, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 657 (1887). — [3] Brühl, Ann. **200**, 189 (1888). — [4] Rosenstiehl, Compt. rend. **67**, 45, 398 (1868). Bull. **10**. 192 (1868); **17**, 4 (1872). Ann. ch. [4] **26**, 189 (1872). Jb. **1876**, 700. — [5] Lorenz, Ann. **172**, 177 (1874). — [6] Nietzki, Ber. **10**, 1158 (1877). — [7] Alt, Ann. **252**, 319 (1889). — [8] Vienne u. Steiner, Bull. **35**, 428 (1881). — [9] Widman, Ber. **13**, 676 (1880). Bull. **36**, 216 (1881). — [10] Ehrlich, Ber. **15**, 2009 (1882). — [11] Harz, Ber. **18**, 3397 (1885). — [12] Buchka u. Schachtebeck, Ber. **22**, 840 (1889). — [13] Schraube u. Romig, Ber. **26**, 579 (1893). — [14] Barsylowsky, Ber. **11**, 2155 (1878). — [15] Muspratt u. A. W. Hofmann, Ann. **54**, 1 (1845). — [16] Rudolf, Jb. **1885**, 2082. — [17] H. Müller, Jb. **1864**, 423. — [18] Staedeler u. Arndt, Jb. **1864**, 425. — [19] L. Lewy, Ber. **19**, 2728 (1886). — [20] Mills, Philosophical Magazine [5] **14**, 19 (1882). — [21] Feitler, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 76 (1889). — [22] Töhl, Ber. **18**, 2562 (1885). — [23] Noelting u. Forel, Ber. **18**, 2668 (1885). — [24] Noelting u. Pick, Ber. **21**, 3150 (1888). — [25] Jacobsen, Ber. **17**, 160 (1884). — [26] Limpach, Ber. **21**, 643 (1888). — [27] Schmitz, Ann. **193**, 177, 179 (1878). — [28] Grevingk, Ber. **17**, 2430 (1884). — [29] Deumelandt, Ann. **144**, 273 (1867). — [30] Limpach, Ber. **21**, 640 (1888). — [31] A. W. Hofmann, Ber. **9**, 1292 (1876). — [32] Limpach u. Birukoff, Ber. **20**, 871 (1887). — [33] Wroblewsky, Ann. **207**, 91 (1880). — [34] Töhl, Ber. **18**, 359 (1885). — [35] Noelting, Witt u. Forel, Ber. **18**, 2664 (1885). — [36] Schaumann, Ber. **11**, 1537 (1878). — [37] R. Michael, Ber. **26**, 39 (1893). — [38] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **156**, 208 (1870). — [39] A. W. Hofmann, Ber. **7**, 526 (1874). — [40] Benz, Ber. **15**, 1646 (1882). — [41] Pictet u. Bunzl, Ber. **22**, 1849 (1889). — [42] Paucksch, Ber. **17**, 767, 2800 (1884). — [43] Ladenburg, Ann. **179**, 171 (1875). — [44] A. W. Hofmann, Ber. **5**, 715 (1872); **8**, 61 (1875). — [45] Biedermann u. Ledoux, Ber. **8**, 58 (1875). — [46] Feith u. Davies, Ber. **24**, 3546 (1891). — [47] Schaper, Ztschr. Chem. **1867**, 13. — [48] A. W. Hofmann,

[1] A. W. Hofmann, Ber. **9**, 1299 (1876).

Tabelle Nr. 52.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelzpunkt der Base	Siedepunkt der Base	Spec. Gewicht der Base	Schmelzpunkt des Monacetylderivats
$C_6H_5 \cdot NH_2$	Anilin	*Aminobenzen*	−8°	183°	1·024(16°)	115°
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Ortho-Toluidin [1—4.6.7.69.72.73]	*Methyl-1-Amino-2-benzen*	flüssig	199°	0·999(20°)	110°
"	Meta- " [1.2.5.8—14]	*Methyl-1-Amino-3-benzen*	"	199°	0·998(25°)	65·5°
"	Para- " [1.2.4.15—21.70.72.74]	*Methyl-1-Amino-4-benzen*	+42·8°	198°	—	153°
$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$	Benachb. Orthoxylidin [22—24]	*Dimethyl-1.2-Amino-3-benzen*	flüssig	223°	0·991(15°)	134°
"	Asymm. " [24—26.73]	*Dimethyl-1.2-Amino-4-benzen*	+49°	226°	1·076(17°)	99°
"	Benachb. Metaxylidin [23.24.27.28]	*Dimethyl-1.3-Amino-2-benzen*	flüssig	215°	—	176·5°
"	Asymm. " [28.27—33.73]	*Dimethyl-1.3-Amino-4-benzen*	"	215°	0·918(25°)	129°
"	Symmetr. " [23.26.33.34]	*Dimethyl-1.3-Amino-5-benzen*	"	223°	0·972(15°)	140·5°
"	Paraxylidin [23.35—37.73.75]	*Dimethyl-1.4-Amino-2-benzen*	+15·5°	215°	0·980(15°)	139·5°
$C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Paraamido-Aethylbenzol [38—42]	*Aethyl-1-Amino-4-benzen*	−5°	214°	0·975(22°)	94·5°
$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$	Mesidin [23.30.43—46.71]	*Trimethyl-1.3.5-Amino-2-benzen*	flüssig	233°	—	216°
"	Pseudocumidin [23.26.47—50.73]	*Trimethyl-1.2.4-Amino-5-benzen*	+68°	234°	—	164°
$(C_2H_5 \cdot CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Paraamido-Propylbenzol [51.52]	*Propyl-1-Amino-4-benzen*	flüssig	225°	—	—
$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Cumidin [51.53.54]	*Methoäthyl-1-Amino-4-benzen*	"	218°	—	102·5°
$(CH_3)_4C_6H \cdot NH_2$	Prehnidin [26.55]	*Tetramethyl-1.2.3.4-Amino-5-benzen*	+70°	260°	—	172°
"	Isoduridin [26.50.56]	*Tetramethyl-1.2.3.5-Amino-4-benzen*	+24°	255°	0·978(24°)	215°
$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot NH_2$	Carvakrylamin [57—60.76]	*Methyl-1-Methoäthyl-4-Amino-2-benzen*	flüssig	241°	0·944(24°)	72°
"	Thymylamin [57.61]	*Methyl-1-Methoäthyl-4-Amino-3-benzen*	"	230°	—	112·5°
$(CH_3)_2CH.CH_2.C_6H_4.NH_2$	Paraamido-Isobutylbenzol [51.57.62.63]	*Metho-1²-propyl-1-Amino-4-benzen*	+17°	230°	0·937(25°)	170°
$(CH_3)_5C_6 \cdot NH_2$	Amido-Pentamethylbenzol [26.64]	*Pentamethyl-Amino-benzen*	152°	278°	—	213°
$C_5H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Amido-Isoamylbenzol [39.57.65]	—	flüssig	260°	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Paraamido-Octylbenzol [66]	*Octyl-1-Amino-4-benzen*	+19·5°	310°	—	93°
—	—	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Amido-Cetylbenzol [67.68]	*Hexadecyl-Amino-benzen*	53°	255°(14 mm)	—	104°
—	—	—	—	—	—	—
$C_{18}H_{37} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	Amido-Octadecylbenzol [67]	*Octadecyl-Amino-benzen*	61°	274°(15 mm)	—	—

Ber. **15**, 2895 (1882). — [49] AUWERS, Ber. **18**, 2661 (1885). — [50] NOELTING u. BAUMANN, Ber. **18**, 1145 (1885). — [51] LOUIS, Ber. **16**, 105 (1883). — [52] FRANCKSEN, Ber. **17**, 1220 (1884). — [53] NICHOLSON, Ann. **65**, 58 (1848). — [54] CONSTAM u. GOLDSCHMIDT, Ber. **21**, 1157 (1888). — [55] TÖHL, Ber. **21**, 905 (1888). — [56] A. W. HOFMANN, Ber. **17**, 1912 (1884). — [57] LLOYD, Ber. **20**, 1254 (1887). — [58] SÖDERBAUM u. WIDMAN, Ber. **21**, 2126 (1888). — [59] H. GOLDSCHMIDT, Ber. **26**, 2086 (1893). — [60] SEMMLER, Ber. **25**, 3352 (1892). — [61] WIDMAN, Ber. **15**, 168 (1882). — [62] STUDER, Ann. **211**, 234 (1881). — [63] GASIOROWSKY u. MERZ, Ber. **18**, 1009 Anm. (1885). — [64] A. W. HOFMANN, Ber. **18**, 1821 (1885) — [65] CALM, Ber. **15**, 1642 (1882). — [66] BERAN, Ber. **18**, 131 (1885). — [67] KRAFFT, Ber. **19**, 2984, 2986 (1886). — [68] KRAFFT u. GÖTTIG, Ber. **21**, 3181 (1888). — [69] IHLE, J. pr. [2] **14**, 448 (1876). — [70] RICHE u. BÉRARD, Ann. **129**, 77 (1863). — [71] FITTIG u. STORER, Ann. **147**, 3 (1868). — [72] LELLMANN u. GROSS, Ann. **260**, 279 (1890). — [73] LELLMANN u. GÖRTZ, Ann. **274**, 121 (1893). — [74] EIJKMAN, Rec. trav. chim. **12**, 278 (1893). — [75] BAYER & Co., D. R.-Pat. Nr. 71969, vgl. Cöthener Chem. Ztg. **17**, 1877 (1894). — [76] WALLACH, Ann. **279**, 374 (1894).

Die gebräuchlichen Bezeichnungen dieser Basen sind meist durch Anhängung der Endung „idin" an den Stamm des Namens des zugehörigen Kohlenwasserstoffs gebildet, z. B. Toluidin, Xylidin etc. Zuweilen drückt man auch in den Namen die Beziehung zu einem Phenol aus, z. B.:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\NH_2\end{cases}$$

Thymol — Thymylamin.

Unter den einzelnen Basen dieser Reihe sind vor Allem die dem Anilin zunächst folgenden, drei isomeren **Toluidine** $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ hervorzuheben, von denen die Ortho- und Paraverbindung als Zwischenprodukte der Theerfarbenindustrie[1] eine kaum geringere Bedeutung als das Anilin selbst besitzen.

Man verwendet in der Technik theils Anilin, Orthotoluidin und Paratoluidin — jedes für sich — in reinem bezw. annähernd reinem Zustand, theils für gewisse Zwecke Gemische dieser drei Basen. So ist das „Anilin für Roth", das für die Darstellung des Fuchsins verwendet wird, ein Gemisch aller drei Basen, welches früher stets aus einem Gemisch von Benzol und Toluol („50-procentiges Benzol") durch Nitriren und Reduciren der so erhaltenen Mischung von Nitrobenzol, Ortho- und Paranitrotoluol dargestellt wurde, heute häufig aus den reinen Componenten zusammengesetzt wird. Das „Anilin für Safranin" besteht aus Anilin und Orthotoluidin; ein solches Gemisch wird als Destillat bei der Fuchsinschmelze erhalten; daher stammt die Bezeichnung „Echappé" dafür. Technisch reines Orthotoluidin und Paratoluidin gewinnt man, indem man entweder technisch reines Orthonitrotoluol bezw. Paranitrotoluol (vgl. S. 157) reducirt, oder indem man das Gemisch der beiden Nitrokörper reducirt und das derart erhaltene Gemisch von Orthotoluidin und Paratoluidin nun in die beiden Componenten zer-

[1] Vgl. CARO, Ber. **25c**, 990—992 (1892).

legt. Während die Gewinnung von reinem Paratoluidin in Folge der Krystallisationsfähigkeit des p-Nitrotoluols und des p-Toluidins keine Schwierigkeiten bietet, ist die Reingewinnung des bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Orthotoluidins natürlich umständlicher; doch ist zur Zeit das Orthotoluidin des Handels meist mehr als 95-procentig. Zur fabrikatorischen[1] und analytischen[2] Trennung der beiden Toluidine von einander und vom Anilin benutzt man Methoden, die sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze oder der Acetylverbindungen oder auf die Verschiedenheit des basischen Charakters etc. gründen; Näheres hierüber vgl. in der Originalliteratur[3].

Das Orthotoluidin ist 1868 von ROSENSTIEHL, das Paratoluidin 1845 von A. W. HOFMANN u. MUSPRATT entdeckt. Das Metatoluidin wurde 1870 von BEILSTEIN u. KUHLBERG zuerst dargestellt; da das Metanitrotoluol bei der directen Nitrirung des Toluols nur in äusserst minimaler Menge entsteht (vgl. S. 155), so ist demgemäss im technischen Toluidin nur äusserst wenig Metatoluidin enthalten; das Metatoluidin ist daher nicht so leicht in beliebigen Mengen zugänglich, wie das Ortho- und Paratoluidin, und erleidet keine technische Anwendung. Man gewinnt es am besten durch Reduction des Metanitrotoluols (vgl. S. 158—159) oder auch aus Benzaldehyd[4] durch Verwandlung desselben in Metanitrobenzalchlorid und Reduction letzterer Verbindung:

CHO (Benzolring) ⟶ CHO (Benzolring) —NO_2 ⟶ $CHCl_2$ (Benzolring) —NO_2 ⟶ CH_3 (Benzolring) —NH_2.

Eine Anzahl von Derivaten der Toluidine ist in der Tabelle Nr. 53 auf S. 226 zusammengestellt.

Von Interesse erscheint im Hinblick auf die physiologischen Wirkungen des Acetanilids (vgl. S. 188) das Verhalten der drei isomeren Acettoluidide $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ im Thierkörper[5]. Die Orthoverbindung verhält sich dem Acetanilid

---

[1] BINDSCHEDLER, Ber. **6**, 448 (1873). — SCHAD, Ber. **6**, 1361 (1873). — L. LEWY, Ber. **19**, 1717, 2728 (1886). — WÜLFING, Ber. **19**, 2132 (1886). Jb. **1886**, 2066; **1887**, 2570, 2571. — Vgl. auch die Patente in FRIEDLÄNDER's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation 1877—1887 (Berlin 1888), S. 16—18.

[2] ROSENSTIEHL, Ann. ch. [4] **26**, 239 (1872). — LORENZ, Ann. **172**, 190 (1874). — LUNGE, Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 459 (1885). — HÄUSSERMANN, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 750 (1887). — RAABE, Cöthener Chem. Ztg. **15**, 116, 179 (1891). — REINHARDT, Cöthener Chem. Ztg. **17**, 413 (1893).

[3] Vgl. auch G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers (Braunschweig 1886), Bd. I, S. 312, 318. — HARMSEN, Fabrikation d. Theerfarbstoffe u. ihrer Rohmaterialien (Berlin 1889), S. 68 ff. — BÖCKMANN, Techn.-Chem. Untersuchungsmethoden (Berlin 1888), S. 392.

[4] Vgl. unter den Citaten auf S. 222 Nr. 8—11.

[5] JAFFÉ u. HILBERT, Ztschr. f. physiol. Chem. **12**, 295 (1888).

bezüglich der Art der chemischen Umsetzung im Organismus zwar analog, indem sie bei Hunden in Orthocarbamidokresol $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {N \atop O} \rangle C \cdot OH$ verwandelt wird, übt aber durchaus keinen bemerkenswerthen Einfluss auf die Körperwärme aus; ebensowenig die Paraverbindung, welche im Organismus vollständig zu Paraacetylamidobenzoësäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ oxydirt wird. Dagegen besitzt das Metaacettoluidid eine temperaturherabsetzende Wirkung, obwohl es zum grossen Theil bei Hunden sowohl wie bei Kaninchen zu Metaacetylamidobenzoësäure oxydirt wird, sich also durchaus verschieden von dem Acetanilid verhält. Ein Zusammenhang zwischen der antipyretischen Wirkung und dem Verhalten im thierischen Stoffwechsel lässt sich demnach nicht nachweisen.

Tabelle Nr. 53.

Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	Dimethyl-Orthotoluidin [1—3]	flüssig	183°
"	" -Metatoluidin [2,4]	"	215°
"	" -Paratoluidin [1—3,5]	"	208°
$(CH_3 \cdot C_6H_4)_2NH$	Ortho-Ditolylamin [6,7,12]	"	314°
"	Meta- " [6,8]	"	320°
"	Para- " [6,7,9—11]	76°	330°
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$	Phenyl-Orthotoluidin [7,10]	41°	307°
"	" -Metatoluidin [13]	flüssig	300—305°
"	" -Paratoluidin [7,9,10,12,14,15]	87°	320°
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$	Ortho-Tolylsenföl [16,17,18]	flüssig	241°
"	Meta- " [18]	"	244°
"	Para- " [17,19]	+25°	246°
$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$	Ortho-Ditolylsulfoharnstoff [17,20—22]	156°	—
"	Meta- " [18,23]	111°	—
"	Para- " [24,25]	176°	—

Citate zu der Tabelle Nr. 53: [1] Thomsen, Ber. **10**, 1585 (1877). — [2] Monnet, Reverdin u. Noelting, Ber. **11**, 2278 (1878). — [3] Reinhardt u. Staedel, Ber. **16**, 29 (1883). — [4] Wurster u. Riedel, Ber. **12**, 1796 (1879). — [5] Hübner, Tölle u. Athenstädt, Ann. **224**, 336 (1884). — [6] Merz u. P. Müller, Ber. **20**, 544 (1887). — [7] Graebe, Ann. **238**, 363 (1887). — [8] Cosack, Ber. **13**, 1088 (1880). — [9] Girard, Laire u. Chapoteaut, Ann. **140**, 346 (1866). — [10] Merz u. Paschkowezky, J. pr. [2] **48**, 454 (1893). — [11] Gerber, Ber. **6**, 446 (1873). — [12] Girard u. Wilm, Jb. **1876**, 708. — [13] Zega u. Buch, J. pr. [2] **33**, 542 (1886). — [14] A. W. Hofmann, Ann. **132**, 291 (1864). — [15] Buch, Ber. **17**, 2635 (1884). — [16] Girard, Ber. **6**, 445 (1873). — [17] Mainzer, Ber. **16**, 2016 (1883). — [18] Weith u. Landolt, Ber. **8**, 719 (1875). — [19] Kay, Ber. **26**, 2852 (1893). — [20] Girard, Ber. **4**, 985 (1871). — [21] Berger, Ber. **12**, 1854 (1879). — [22] Ador u. Rilliet, Ber. **12**, 2301 (1879). — [23] Dixon, Journ. Soc. **63**, 328 (1893). — [24] Sell, Ann. **126**, 160 (1863). — [25] Maly, Jb. **1869**, 637.

Auch die **Xylidine** $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ sind von Bedeutung für die Farbentechnik. Man nitrirt das „technische Xylol“, reducirt das Gemisch der so entstehenden Nitroxylole und erhält derart das „technische

Xylidin", welches bisher ohne weitere Trennung in die einzelnen Componenten[1] zur Herstellung von Azofarbstoffen und zur Gewinnung des Cumidins (vgl. unten) von den Farbenfabriken verarbeitet wird. In diesem technischen Xylidin bildet das asymmetrische Metaxylidin:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$$

stets den weitaus vorherrschenden Bestandtheil; durch Krystallisation seiner Salze bezw. der Acetylverbindung lässt es sich sehr leicht daraus in reinem Zustand isoliren; es ist daher das am leichtesten zugängliche Xylidin. Schwieriger schon ist die Reingewinnung des Paraxylidins aus technischem Xylidin und recht mühsam die Isolirung des benachbarten Orthoxylidins, von dem nur geringe Mengen im Handelsxylidin enthalten sind.

Die beiden Orthoxylidine erhält man aus reinem Orthoxylol durch Nitriren und Reduciren; das symmetrische Metaxylidin endlich gewinnt man aus dem asymmetrischen Metaxylidin unter Benutzung folgender Zwischenstufen:

$$C_6H_3(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 NH_2 \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2;$$

der Weg ist vollkommen analog der Umwandlung von Paratoluidin in Metatoluidin, vgl. S. 155—156, 225.

Unter den Monaminen, welche sich von Trimethylbenzolen ableiten, ist das feste **Pseudocumidin:**

$$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$$

von praktischer Bedeutung und leicht in reinem Zustand zugänglich. Man gewinnt im Grossen aus technischem Xylidin durch Erhitzen mit

[1] Vgl. die Patente in Friedländer's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation 1877—1887 (Berlin 1888), S. 19.

Methylalkohol und Salzsäure auf 280° (vgl. S. 219—220) ein Gemisch von Basen, aus dem sich das obige Pseudocumidin leicht isoliren lässt[1]. Es verdankt seine Entstehung der Methylirung des im technischen Xylol vorkommenden Paraxylidins; es dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Die höheren Homologen des Anilins besitzen einstweilen kein praktisches Interesse; über ihre Eigenschaften vgl. die Tabelle Nr. 52 auf S. 223.

Sechzehntes Kapitel.

Mehrwerthige Amine, deren Amidgruppen aromatisch gebunden sind.

I. Zweiwerthige Amine mit zwei primären Amidgruppen oder zweifach primäre Diamine.

Die Verbindungen, welche in den Benzolkern zwei primäre Amidgrupen eingeführt enthalten, können aus den entsprechenden Dinitrokohlenwasserstoffen oder aus den Nitroderivaten der Monamine durch Reduction gewonnen werden:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 12H = C_6H_4(NH_2)_2 + 4H_2O$$
$$C_6H_4(NH_2)(NO_2) + 6H = C_6H_4(NH_2)_2 + 2H_2O.$$

Es ist dies der Weg, den man gewöhnlich zu ihrer Darstellung benutzt; als Reductionsmittel verwendet man zweckmässig im Laboratorium das Gemisch von Zinn bezw. Zinnchlorür mit Salzsäure.

Für die Darstellung gewisser Diamine geht man von Amidoazoverbindungen aus, die bei der Reduction ein Gemisch von Monamin und Diamin liefern, z. B.:

$$NH_2—C_6H_3(CH_3)—N:N—C_6H_4(CH_3) + 4H = NH_2—C_6H_3(CH_3)—NH_2 + NH_2—C_6H_4(CH_3).$$

Andere Bildungsweisen — z. B. die Abspaltung von Kohlensäure aus Diamidocarbonsäuren oder der Ersatz von Hydroxyl durch Amid in zweiwerthigen Phenolen — haben für die Darstellung der Diamine geringere praktische Bedeutung.

Die Diamine sind feste, farblose, krystallisirbare, meist auch unzersetzt destillirbare Substanzen; sie werden besonders aus Benzol meist gut krystallisirt erhalten; im Gegensatz zu den in Wasser wenig löslichen Monaminen sind sie schon in kaltem Wasser meist beträchtlich

[1] Vgl. das Patent Nr. 22265 in Friedländer's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation 1877—1887 (Berlin 1888), S. 20.

löslich: beim Auflösen in Wasser gerathen sie häufig in lebhafte Rotation[1]. Mit zwei Aeq. Säure treten sie zu krystallisirbaren Salzen, wie $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, zusammen. Gegen oxydirende Einflüsse sind sie sehr empfindlich; daher sind ihre Lösungen an der Luft und am Licht auch sehr veränderlich und färben sich rasch, während die festen Basen und Salze im reinen und trockenen Zustand meist gut aufbewahrt werden können.

Ihr chemisches Verhalten wird sehr wesentlich durch die gegenseitige Stellung der beiden Amidgruppen beeinflusst; es giebt gewisse typische Reactionen, die für Ortho- bezw. Meta- oder Para-Diamine charakteristisch sind. Die ganze Gruppe der primären Diamine wird daher zweckmässig in diese drei Untergruppen eingetheilt.

A. Orthodiamine.

Für die Orthodiamine ist charakteristisch die Leichtigkeit, mit welcher sie in zahlreichen Reactionen Derivate liefern, die an den Benzolkern ein zweites stickstoffhaltiges Ringsystem angelagert enthalten. Auf die allgemeine Bedeutung dieser „Orthocondensationen", deren Kenntniss auch in der letzten Zeit noch vielfach erweitert ist, und die man in ähnlicher Weise bei den Orthoamidophenolen und Orthoamidothiophenolen (s. dort) beobachtet, hat namentlich Ladenburg[2] aufmerksam gemacht.

Aus der grossen Reihe derartiger Vorgänge sei zunächst die Einwirkung der organischen Säuren auf Orthodiamine (Hobrecker, Hübner) hervorgehoben; sie lässt im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}-NH_2\\-NH_2\end{cases} + OH\cdot CO\cdot CH_3 = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}-NH\\-N\end{cases}\!\!>C\cdot CH_3$$

sauerstofffreie Körper von ausgeprägt basischem Charakter entstehen, die daher den Namen „Anhydrobasen" erhalten haben und in die Gruppe der Imidazole (s. dort) hineingehören[3]. Man erkennt leicht, wie wesentlich sich diese Reaction von der Einwirkung der Säuren auf Monamine (vgl. S. 186) und auf Diamine anderer Stellung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2OH\cdot CO\cdot CH_3 = 2H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_3\\NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$$

unterscheidet; denn im letzteren Falle sind die Reactionsprodukte sauerstoffhaltig und von indifferenter Natur. Wenn man daher ein Orthodiamin mit wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure einige Stunden kocht, darauf die Mischung in Wasser giesst, so bleibt das Reactions-

[1] Gattermann, Ber. 18, 1484 (1885). [2] Vgl. Ber. 9, 1524 (1876).
[3] Vgl. Hübner, Ann. 208, 278 (1881).

produkt als Base in der überschüssigen wässerigen Säure gelöst und fällt erst auf Zusatz von Alkali aus; macht man denselben Versuch mit einem Monamin bezw. Meta- oder Paradiamin, so fällt das Acylderivat in der Regel schon aus der sauren wässerigen Lösung aus oder kann derselben durch Aether entzogen werden.

Anders als die Hydrate der Fettsäuren wirken ihre Anhydride[1] auf Orthodiamine; man erhält in diesem Falle die Diacylderivate, wie $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$, die aber leicht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von 1 Mol. Säurehydrat in die Anhydrobasen übergehen.

Nicht weniger charakteristisch ist das Verhalten der Orthodiamine gegen salpetrige Säure[2]:

$$C_6H_4\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\end{matrix} + OH \cdot NO = C_6H_4\begin{matrix}-NH\\-N\end{matrix}\!\!\gg\!N + 2H_2O;$$

es entstehen die Azimide (Ladenburg) — farblose, äusserst beständige Substanzen, welche Kochen mit Säuren oder Alkalien oder Erhitzen auf hohe Temperaturen ohne Zersetzung vertragen und demnach durchaus verschiedenartig von den leicht veränderlichen Diazoverbindungen sind, die aus den Monaminen und unter gewissen Bedingungen auch aus den Meta- und Paradiaminen durch Einwirkung von salpetriger Säure gebildet werden.

Eigenthümlich verläuft ferner die Einwirkung der Aldehyde auf Orthodiamine[3]:

$$C_6H_4\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\end{matrix} + 2CHO \cdot R = C_6H_4\begin{matrix}-N\\-N\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\gg C \cdot R\\ \diagdown CH_2 \cdot R\end{matrix} + 2H_2O;$$

die Produkte dieser von Ladenburg entdeckten Reaktion — die sogenannten „Aldehydine" — sind ihrer Constitution nach von Hinsberg als Alkylderivate der Anhydrobasen aufgeklärt; im Gegensatz zu den — ihrer empirischen Zusammensetzung nach analog gebildeten — Aldehydderivaten der Monamine, Meta- und Para-Diamine sind sie stark basischer Natur und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten. Auch bilden sich ihre Chlorhydrate aus den Chlorhydraten der Orthodiamine bei Einwirkung von Aldehyden unter Abspaltung von Salzsäure, z. B.:

$$C_7H_6(NH_2.HCl)_2 + 2CHO \cdot C_6H_5 = C_7H_6\begin{matrix}\diagup N \gg C \cdot C_6H_5\\ \diagdown N \diagdown CH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}.HCl + 2H_2O + HCl;$$

man kann daher die Chlorhydrate der Orthodiamine von denjenigen der Meta- und Paradiamine dadurch unterscheiden, dass sie — mit einigen Tropfen Benzaldehyd

---

[1] Bistrzycki u. Hartmann, Ber. **23**, 1045, 1049 (1890). — Bistrzycki u. Ulffers, Ber. **23**, 1876 (1892); **25**, 1991 (1892).

[2] Ladenburg, Ber. **9**, 219 (1876); **17**, 147 (1884).

[3] Ladenburg, Ber. **11**, 590, 600, 1648 (1878). — Hinsberg, Ber. **19**, 2025 (1886); **20**, 1585 (1887). — O. Fischer u. Wreszinski, Ber. **25**, 2711 (1892). — Hinsberg u. Funcke, Ber. **26**, 3092 (1893); **27**, 2187 (1894).

übergossen und einige Minuten auf 110—120° erwärmt — deutlich Salzsäure entwickeln[1]. Die Entstehung der Aldehydine ist vermuthlich derart zu deuten, dass zunächst ein echtes Aldehydderivat entsteht, welches darauf durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms sich umlagert:

$$\text{—N=CH·R},\ \text{—N=CH·R} \longrightarrow \text{—N=C(·R)—N(—CH}_2\text{R)};$$

in der That hat man bei Anwendung von p-Nitrobenzaldehyd ein solches Zwischenprodukt isoliren können.

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Meta- und Para-Diamine vgl. die Originalliteratur[2].

Endlich ist von grosser Wichtigkeit die Reaction der Orthodiamine mit 1.2-Diketonen (Hinsberg):

$$\text{—NH}_2,\ \text{—NH}_2 + \text{CO—}|\text{CO—} = 2\,H_2O + \text{(—N=C<, —N=C<)};$$

diese Reaction[3], welche zu Verbindungen der Chinoxalin- bezw. Azingruppe führt, verläuft äusserst glatt und kann daher vortrefflich zur Charakterisirung der Orthodiamine benutzt werden; als Orthodiketon wendet man am bequemsten das Phenanthrenchinon an. Kocht man die alkoholische Lösung eines Orthodiamins mit einer eisessigsauren Lösung von Phenanthrenchinon auf, so scheidet sich sofort das entsprechende „Phenanthrazin" ab; die derart entstehenden Azine können durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt, ferner daran erkannt werden, dass sie sich beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure tiefroth färben.

Auf die übrigen zahlreichen Condensationsreactionen[4] — mit Ketonalkoholen, Zuckerarten, seleniger Säure, Rhodanammonium, Thiophosgen etc. — sei nur hingewiesen.

Die Produkte aller dieser Condensationsreactionen enthalten in ihrem Molecül ein stickstoffhaltiges Ringsystem und werden daher erst bei den heterocyclischen Verbindungen (drittes Buch) näher geschildert werden.

---

[1] Vgl. hierzu: Lellmann, Ann. **228**, 249, 253 (1885).

[2] Schiff u. Vanni, Ann. **253**, 319 (1889). — Lassar-Cohn, Ber. **22**, 2724 (1891). — v. Miller, Gerdeissen u. Niederländer, Ber. **24**, 1729 (1891). — H. Schiff, Ber. **24**, 2127 (1891).

[3] Ann. **237**, 327, 342 (1886).

[4] Vgl.: Lellmann, Ann. **221**, 1 (1883); **228**, 248 (1885). — Lellmann u. Würthner, Ann. **228**, 199 (1885). — Sandmeyer, Ber. **19**, 2650 (1886). — Griess u. Harrow, Ber. **20**, 281, 2205, 3111 (1887). — Hinsberg, Ber. **20**, 495 (1887); **22**, 862 (1889); **27**, 2178 (1894). — Billeter u. Steiner, Ber. **20**, 229 (1887). — Autenrieth u. Hinsberg, Ber. **25**, 604 (1892). — O. Fischer u. Harris, Ber. **26**, 192 (1893).

Orthophenylendiamin[1] $C_6H_4(NH_2)_2$ *(1.2-Diamino-benzen)* — das einfachste Orthodiamin — kann durch Reduction von Orthonitranilin (S. 214—215) oder Orthodinitrobenzol (S. 158) gewonnen werden, ist aber wegen der schweren Zugänglichkeit dieser Ausgangsmaterialien nicht leicht erhältlich. Es schiesst aus Chloroform in farblosen, glänzenden Krystallen an, schmilzt bei 102—103°, siedet bei 252° und ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich. Sehr charakteristisch und interessant ist sein Verhalten gegen Eisenchlorid; versetzt man eine erwärmte, ziemlich gesättigte Lösung des salzsauren o-Phenylendiamins mit Eisenchloridlösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange rubinrothe Nadeln ab, welche das salzsaure Salz eines Diamidophenazins darstellen:

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} - 6H = C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2(NH_2)_2$$

Diamidophenazin.

Bei der Oxydation mit Natriumsuperoxyd in alkalischer Lösung liefert es in geringer Ausbeute Orthonitranilin (analog verhalten sich Meta- und Paraphenylendiamin).

m-p-Toluylendiamin[2] $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ *(1-Methyl-3.4-Diamino-benzen)* ist das am leichtesten zugängliche Orthodiamin; man gewinnt es durch Reduction des m-Nitro-p-Toluidins (Darstellung desselben vgl. S. 155—156, 158—159); es schmilzt bei 88·5°, siedet bei 265° und ist in heissem Wasser leicht löslich.

B. Meta- und Paradiamine.

Von den Orthodiaminen unterscheiden sich, wie bereits im vorigen Abschnitt mehrfach betont wurde, die Meta- und Paradiamine durch ihre Unfähigkeit zur Bildung von Anhydrobasen, Azimiden, Aldehydinen. Azinen etc.

Sie sind dagegen ihrerseits wieder durch besondere Reactionen ausgezeichnet.

So ist für **Metadiamine** ihr Verhalten gegen salpetrige Säure charakteristisch. Zwar können Meta- und Para-Diamine bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure in normaler Weise zu Tetrazoverbindungen, wie $C_6H_4(N:N \cdot Cl)_2$, diazotirt werden, wenn man dafür sorgt. dass das Diamin stets mit einem grossen Ueberschuss von salpetriger Säure zusammentrifft[3]. Anders aber verläuft die Reaction, wenn man zu der neutralen Lösung des salzsauren Salzes eines Metadiamins eine Lösung von Natriumnitrit zugiebt: es entstehen braune Farbstoffe aus der Gruppe

[1] Griess, J. pr. [2] **3**, 143 (1871). Ber. **5**, 201 (1872). — Zincke u. Sintenis, Ber. **6**, 123 (1873). — Salkowsky, Ann. **173**, 58 (1874). — V. Meyer u. Wurster, Ann. **171**, 63 (1874). — Rinne u. Zincke, Ber. **7**, 1374 (1874). — Hübner, Ann. **209**, 360 (1881). — Wiesinger, Ann. **224**, 353 (1884). — Sandmeyer, Ber. **19**, 2653 (1886). — O. Fischer u. Hepp, Ber. **22**, 355 (1889); **23**, 841 (1890). — Kehrmann, Ber. **22**, 1983 (1889). — Nietzki, Ber. **22**, 3039 (1889). — Gucci, Ber. **25 c**, 943 (1892). — O. Fischer u. Trost, Ber. **26**, 3084 (1893). — Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 315 (1894).

[2] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **158**, 351 (1871).

[3] Griess, Ber. **19**, 317 (1886).

der Amidoazokörper[1], die durch Zusammentritt mehrerer Molecüle des Diamins entstehen (vgl. S. 266 unter Triamidoazobenzol). In Folge dieser Reaction färbt sich eine Lösung von m-Phenylendiamin in verdünnter Schwefelsäure schon auf Zusatz sehr geringer Mengen von salpetriger Säure intensiv gelb und kann als äusserst empfindliches Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden[2].

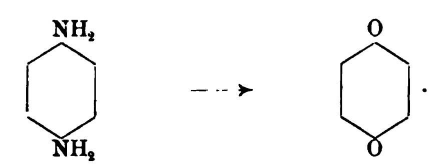
Metadiamine sind ferner dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Diazoverbindungen sich zu Azofarbstoffen — „Chrysoïdinen" — combiniren (Näheres vgl. S. 259, 265), z. B.:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = HCl + C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(NH_2)_2.$$

Metaphenylendiamin[3] $C_6H_4(NH_2)_2$ *(1.3-Diamino-benzen)* ist durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrobenzols (S. 158) leicht gewinnbar, wird auch auf diesem Wege technisch hergestellt und zur Darstellung von Chrysoïdin (S. 265) und Bismarckbraun (S. 266) verwendet. Es schmilzt bei 61—62°, siedet bei 287°.

o-p-Toluylendiamin[4] $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ *(1-Methyl-2.4-Diamino-benzen)* — durch Reduction des entsprechenden Dinitrotoluols leicht erhältlich — schmilzt bei 99°, siedet bei 283—285°; es findet zu ähnlichen Zwecken, wie m-Phenylendiamin, einige technische Anwendung.

Paradiamine unterscheiden sich von den Ortho- und Metadiaminen durch die Fähigkeit, bei der Oxydation[5] — z. B. mit Chromsäuregemisch — Chinone zu liefern, welche mit Wasserdampf leicht flüchtig und an ihrem stechenden Geruch erkennbar sind, z. B.:



Es giebt ferner Farbenreactionen, welche für die Paradiamine charakteristisch sind. So liefern sie, in verdünnter saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt, violette resp. blaue,

[1] Griess u. Caro, Ztschr. Chem. **1867**, 278. — Ladenburg, Ber. **9**, 222 (1876).

[2] Griess, Ber. **11**, 624 (1878). — Preusse u. Tiemann, ebenda, 627. — Williams, Ber. **14**, 1015 (1881).

[3] A. W. Hofmann, Jb. **1861**, 512. Compt. rend. **56**, 992 (1863). — Gerdemann, Ztschr. Chem. **1865**, 51. — Hollemann, ebenda, 557. — Zincke u. Sintenis, Ber. **5**, 792 (1872). — Wurster, Ber. **7**, 150 (1874). — Wurster u. Ambühl, Ber. **7**, 213 (1874). — Gucci, Ber. **17**, 2656 (1884); **21c**, 521 (1888). — Seyewetz, Compt. rend. **109**, 814 (1889). — Denigès, Bull. [3] **5**, 293 (1891). — Cazeneuve, ebenda, 855. — O. Fischer u. Trost, Ber. **26**, 3084 (1893). — Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 315 (1894).

[4] A. W. Hofmann, Jb. **1861**, 513. — Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **158**, 350 (1871). — Hell u. Schoop, Ber. **12**, 723 (1879). — O. Fischer u. Trost, Ber. **26**, 3084 (1893). — H. Schiff, Ber. **26 Ref.**, 322 (1893).

[5] Vgl. Meldola u. Evans, Ber. **24c**, 724 (1891).

schwefelhaltige Farbstoffe[1] (vgl. LAUTH'sches Violett, Methylenblau). Charakteristische Farbstoffe entstehen ferner bei der gemeinschaftlichen Oxydation von Paradiaminen mit gewissen Monaminen (vgl. Indamine, Safranine). Diese Reactionen können indess durch die Anwesenheit zahlreicher Seitenketten im Molecül des Diamins modificirt werden[2].

In der Technik werden primäre Paradiamine zwar nicht als solche isolirt, wohl aber vorübergehend im Gemisch mit anderen Aminen durch Reduction von Amidoazoverbindungen (vgl. S. 228) dargestellt; sie dienen in Form solcher Gemische als wichtige Zwischenprodukte für die Darstellung der Safraninfarbstoffe (s. dort).

Paraphenylendiamin[3] $C_6H_4(NH_2)_2$ *(1.4-Diamino-benzen)* — durch Reduction von p-Nitranilin oder von Amidoazobenzol leicht erhältlich — krystallisirt aus Benzol in glänzenden Blättern, schmilzt bei 140°, siedet bei 267° und ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Sein Monacetylderivat[4] $C_6H_4(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$ (p-Amidoacetanilid) krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 162°; sein Diacetylderivat[5] $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ bildet quadratische Octaëder, schmilzt oberhalb 295° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Eisessig sehr schwer löslich.

Paratoluylendiamin[6] $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ *(1-Methyl-2.5-Diamino-benzen)* — Bildung aus o-Amidoazotoluol s. S. 228 — krystallisirt aus Benzol in farblosen, rosettenartig gruppirten Tafeln, schmilzt bei 64°, siedet bei 273—274°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, leichter in heissem Benzol.

II. Zweiwerthige Amine mit secundären und tertiären Stickstoffatomen.

In analoger Weise, wie sich vom Anilin das Methyl-, Dimethylanilin, Diphenylamin etc. ableiten, können durch Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in die Amidgruppen der Diamine secundäre und tertiäre Basen entstehen. Der Hervorhebung werth sind einige Basen, welche noch eine primäre Amidgruppe enthalten, während in die zweite Amidgruppe Reste eingeführt sind.

---

[1] Vgl. LAUTH, Compt. rend. **82**, 1442 (1876).

[2] Vgl. BAMBERGER, Ber. **24**, 1646 (1891).

[3] A. W. HOFMANN, Compt. rend. **56**, 992 (1863). — MARTIUS u. GRIESS, Ztschr. Chem. **1866**, 136. — GRIESS, Ber. **5**, 201 (1872). — RINNE u. ZINCKE, Ber. **7**, 871 (1874). — BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. **7**, 1531 (1874). — NIETZKI, Ber. **11**, 1098 (1878). — KRAUSE, Ber. **12**, 47 (1879). — LADENBURG, Ber. **17**, 149 (1884). — VIGNON, Bull. **50**, 152 (1888). — BANDROWSKY, Monatsh. **10**, 123 (1889). Ber. **27**, 480 (1894). — NOETZEL u. Co., Griesheim, Ber. **24c**, 849 (1891). — GUCCI, Ber. **25c**, 943 (1892). — O. FISCHER u. TROST, Ber. **26**, 3084 (1893). — BREDIG, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 315 (1894).

[4] NIETZKI, Ber. **17**, 343 (1884). — H. SCHIFF u. OSTROGOVICH, Ber. **27**, 398 (1894).

[5] BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. **7**, 1531 (1874).

[6] BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. **158**, 352 (1871). — NIETZKI, Ber. **10**, 832, 1157 (1877); **12**, 2236 (1879). — LADENBURG, Ber. **11**, 1652 (1878).

Paraamidodimethylanilin[1] $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Dimethylparaphenylendiamin, *1-Amino-4-Dimethylamino-benzen*) — von SCHRAUBE zuerst dargestellt — ist als Zwischenprodukt der Methylenblaudarstellung (vgl. dort) eine für die Farbentechnik höchst wichtige Base. Sie wird in der Technik durch Reduction des Nitrosodimethylanilins (S. 213) gewonnen, aber nicht isolirt, sondern in Lösung gleich weiter verarbeitet; im Laboratorium kann sie auch zweckmässig durch Reduction des Azofarbstoffs „Helianthin“ (vgl. S. 265) dargestellt werden:

$$SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N | N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 4H = SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Amidodimethylanilin schmilzt bei 41° und siedet bei 257°; es krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in farblosen, asbestähnlichen, langen Nadeln, welche an der Luft haltbar sind; in nicht ganz reinem Zustand aber bleibt es leicht flüssig und färbt sich rasch an der Luft; es ist in Wasser leicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Seine Lösungen werden durch verdünnte Oxydationsmittel prächtig roth gefärbt. Versetzt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht eine prachtvolle Blaufärbung; diese Erscheinung — die „Methylenblaureaction“ — kann auch als höchst empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff benutzt werden. Amidodimethylanilin wird durch Chromsäuregemisch zu Chinon oxydirt; durch Erhitzen seines Chlorhydrats im Chlorwasserstoffstrom auf 180° wird es unter Bildung von Paraphenylendiamin entmethylirt. Es kann als photographischer Entwickeler benutzt werden[2].

Ueber **Amidodialkylorthotoluidine** $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NR_2$ *(1-Methyl-3-Amino-6-Dialkylamino-benzene)* vgl. die Originalliteratur[3].

Von Interesse sind ferner einige primär-secundäre Diamine, welche einen aromatischen Rest in eine Amidgruppe eingeführt enthalten, nämlich das Ortho- und Paraamidodiphenylamin:

$NH \cdot C_6H_5$ / NH_2 (ortho) $\qquad$ $NH \cdot C_6H_5$ / NH_2 (para)

und andere Basen, welche als ihre Substitutionsprodukte aufgefasst werden können.

Zu derartigen Basen kann man z. B. gelangen, indem man die

[1] SCHRAUBE, Ber. 8, 619 (1875). — MERZ, WEITH u. WEBER, Ber. **10**, 762 (1877). — WURSTER, Ber. **12**, 522, 2071 (1879). — WURSTER u. SENDTNER, Ber. **12**, 1803 (1879). — E. FISCHER, Ber. **16**, 2234 (1883). — MÖHLAU, Ber. **19**, 2011 (1886).

[2] Vgl. HAUFF, Chem. Industrie **16**, 464 (1893).

[3] WEINBERG, Ber. **25**, 1610 (1892); **26**, 307 (1893). — BERNTHSEN, Ber. **25**, 3128, 3366 (1892); **26**, 992 (1893).

entsprechenden Nitroderivate secundärer Amine entweder durch directe Nitrirung:

$$CH_3-C_6H_4-N(CO\cdot C_6H_5)-C_6H_4-CH_3 \rightarrow CH_3-C_6H_4-N(CO\cdot C_6H_5)-C_6H_3(NO_2)-CH_3 \rightarrow$$

$$CH_3-C_6H_4-NH-C_6H_3(NO_2)-CH_3,$$

oder durch Einwirkung von Halogennitroverbindungen auf primäre Amine:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + Br-C_6H_4-NO_2 = HBr + C_6H_5\cdot NH-C_6H_4-NO_2$$

herstellt und diese Nitroverbindungen reducirt; man erhält sie ferner durch Reduction der Nitrosoverbindungen, die aus Nitrosaminen durch die FISCHER-HEPP'sche Umlagerung entstehen (vgl. S. 183, 213):

$$C_6H_5-NH-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-N\cdot NO-C_6H_5 \dashrightarrow C_6H_5-NH-C_6H_4-NO \longrightarrow C_6H_5-NH-C_6H_4-NH_2;$$

auch kann man zu ihrer Gewinnung Azokörper, wie $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$, durch Reduction spalten. Besonders bemerkenswerth ist ihre Bildung durch die „Semidinumlagerung“ der Hydrazoverbindungen (Näheres vgl. S. 274):

$$CH_3-C_6H_4-NH-NH-C_6H_5$$

$$\longrightarrow CH_3-C_6H_3(NH_2)-NH-C_6H_4-CH_3$$

$$CH_3\cdot CO\cdot NH-C_6H_4-NH-NH-C_6H_5 \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot NH-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2;$$

die derart entstehenden Basen werden als „Semidine“ bezeichnet[1].

Die Basen von der Art des Orthoamidodiphenylamins[2] — Orthosemidine — sind analog den zweifach primären Orthodiaminen zu denjenigen Orthocondensationen (vgl. S. 229—231) befähigt, für deren Zustandekommen die Gegenwart von drei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausreicht. So liefern sie mit salpetriger Säure Azimide, mit organischen Säurehydraten basische Anhydroverbindungen; mit Schwefelkohlenstoff reagiren sie unter Bildung von alkalilöslichen Verbindungen, die wohl als Anhydroverbindungen der Thiokohlensäure aufzufassen sind:

$$C_6H_4{<}^{NH\cdot C_6H_5}_{NH_2} + CS_2 = C_6H_4{<}^{N(C_6H_5)}_{N}{>}C\cdot SH + H_2S$$

und sich von den gewöhnlichen Sulfoharnstoffen dadurch unterscheiden, dass sie weder von alkalischer Bleilösung noch von Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung entschwefelt werden. Dagegen können offenbar Aldehyde und Diketone auf derartige Basen nicht ganz in der S. 230—231 für zweifach primäre Diamine geschilderten Weise einwirken. Die Reaction zwischen Aldehyden und Orthosemidinen verläuft zunächst unter Wasseraustritt und Bildung von gelb bis roth gefärbten Verbindungen, die vielleicht als Dihydroimidazole anzusprechen sind:

$${>}^{-NH\cdot R}_{-NH_2} + CHO\cdot R_1 = H_2O + {>}^{-N(R)}_{-NH}{>}CH\cdot R_1$$

und durch Oxydation sehr leicht — häufig schon beim Umkrystallisiren — in die farblosen Säureanhydroderivate übergehen:

$${>}^{-N(R)}_{-NH}{>}CH\cdot R_1 \longrightarrow {>}^{-N(R)}_{-N}{\gg}C\cdot R_1.$$

1.2-Diketone und Orthosemidine reagiren aufeinander sehr leicht und

[1] Vgl. P. Jacobson, Ber. **26**, 700 (1893).

[2] Vgl. namentlich: O. Fischer u. Sieder, Ber. **23**, 3798 (1890). — O. Fischer, Ber. **25**, 2826 (1892); **26**, 187 (1893). — O. N. Witt, Ber. **20**, 1183 (1887); **24**, 1511 (1891). — Kehrmann u. Messinger, Ber. **24**, 1239, 1799 (1891). — O. Fischer u. Heiler, Ber. **26**, 378 (1893). — O. Fischer u. Jonas, Ber. **27**, 2780, 2782 (1894).

glatt unter Bildung der durch starke Basicität und durch Fluorescenz ausgezeichneten Azoniumbasen, z. B.:

$$\text{NHR} \cdot \text{NH}_2 + \begin{matrix}\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\\ | \\ \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix} = \begin{matrix}\text{R}\diagdown\text{N}\diagup\text{OH} \quad \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\\ | \\ \text{N} \quad \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix} + \text{H}_2\text{O}.$$

Endlich sei erwähnt, dass Orthosemidine beim Destilliren mit Bleioxyd zu Azinen oxydirt werden:

$$\text{NH} \ldots \text{NH}_2 \ldots \text{H} \; - 4\text{H} = \text{N} \ldots \text{N}.$$

Die Basen von der Art des Paraamidodiphenylamins (Parasemidine) liefern durch kräftige Oxydation — analog den zweifach primären Paradiaminen, aber unter Abspaltung des einen aromatischen Restes — Chinone (vgl. S. 233).

Orthoamido-Diphenylamin [1] $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (2-Amido-diphenylamin, Phenyl-Orthophenylendiamin) entsteht in kleiner Menge bei der Umlagerung des Hydrazobenzols mit Chlorwasserstoff in Benzollösung, schmilzt bei 79—80°. — **Orthoamido-phenyltolylamin** [2] $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ (2-Amido-5-Methyldiphenylamin, Phenyltoluylendiamin) — Schmelzpunkt 87—88° — entsteht durch die Orthosemidinumlagerung aus p-Methyl-hydrazobenzol [3] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4(CH_3)$, **Orthoamido-ditolylamin** [4] $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ (2-Amido-4'.5-Dimethyl-diphenylamin, p-Tolyltoluylendiamin) — Schmelzpunkt 107° — aus p-Hydrazotoluol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (vgl. S. 236). — Ueber die Bezeichnung der Substituentenstellung durch Ziffern vgl. S. 76.

Paraamido-Diphenylamin [5] $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (4-Amido-diphenylamin, Phenyl-Paraphenylendiamin) wird bequem aus Diphenylamin durch Nitrosiren, Umlagern und Reduciren (vgl. S. 236) erhalten; es schmilzt — aus Ligroïn krystallisirt — bei 75°, siedet bei etwa 354° und liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches Sulfat; von Bleisuperoxyd wird es in kalter ätherischer Lösung zu einer indaminartigen Substanz $C_{12}H_{10}N_2$ oxydirt, die sich in Eisessig mit blaugrüner Farbe auflöst.

---

[1] Schöpff, Ber. **23**, 1842 (1890). — Kehrmann u. Messinger, Ber. **25**, 1627, 1866 (1892). — Noelting u. A. Meyer, Cöthener Chem.-Ztg. **18**, 1095 (1894).

[2] Schraube u. Romig, Ber. **26**, 581 (1893).

[3] Unveröffentlichte Versuche von P. Jacobson u. Lischke.

[4] Melms, Ber. **3**, 554 (1870). — A. Goldschmidt, Ber. **11**, 1626 (1878). — G. Schultz, Ber. **17**, 472 (1884). — Täuber, Ber. **25**, 1019 (1892). — Barsilowsky, Ber. **26**, 2780 (1893).

[5] Nietzki u. O. N. Witt, Ber. **12**, 1401 (1879). — Bernthsen u. Simon, Ber. **17**, 2860 (1884). — Hess u. Bernthsen, Ber. **18**, 692 (1885). — O. Fischer u. Hepp, Ber. **20**, 2480 (1887). — O. Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 2614 Anm. (1888). — Ikuta, Ann. **243**, 280 (1888). — Heucke, Ann. **255**, 188 (1889).

Paradiamido-Diphenylamin[1] $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (4.4'-Diamido-diphenylamin) steht zum Paraphenylendiamin in demselben Verhältniss, wie Diphenylamin zum Anilin. Es bildet sich bei der Reduction des Anilinschwarz, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, schmilzt bei 155°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und liefert ein schwer lösliches Sulfat. Als Monacetylderivat $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ — Schmelzpunkt 178° — entsteht es durch Parasemidinumlagerung aus dem Acetylamidohydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. S. 237).

Triamido-Triphenylamin[2] $N(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$ — ein primär-tertiäres Amin, das zum Phenylendiamin in gleichem Verhältniss steht wie Triphenylamin zum Anilin, — ist aus Triphenylamin durch Nitriren und Reduciren gewonnen; es schmilzt bei 230°.

Zweifach secundäre Diamine mit aromatischen Radicalen[3], wie Diphenyl-phenylendiamine $C_6H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$ etc., können aus zweiwerthigen Phenolen durch Erhitzen mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Chlorzink etc. (vgl. S. 167, 218) erhalten werden, z. B.:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2NH_2 \cdot C_6H_5 = 2H_2O + C_6H_4(NH \cdot C_6H_5)_2.$$

III. Drei-, vier- und fünfwerthige Amine.

Durch Eintritt von mehr als zwei Amidgruppen in den Benzolkern entstehen Triamine, Tetramine und Pentamine — farblose Basen, welche in Wasser leicht löslich und sehr leicht oxydirbar sind.

Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ ist in den drei theoretisch möglichen, isomeren Modifikationen bekannt. — *1.2.3-Triaminobenzen*[4] ist durch Destillation von Triamidobenzoësäure gewonnen, ist krystallinisch, siedet unzersetzt bei 336° (corr.), reagirt in concentrirter wässeriger Lösung stark alkalisch und reducirt neutrale oder ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. — *1.2.4-Triaminobenzen*[5] wird durch Reduction von o-p-Dinitranilin (S. 215) oder von Chrysoïdin bezw. Chrysoïdinsulfosäure (S. 265) erhalten, krystallisirt aus Chloroform, worin es schwer löslich ist, in farblosen Blättchen, siedet unzersetzt bei etwa 340°, schmeckt schwach bitter; sein Chlorhydrat $C_6H_9N_3.2HCl$ fällt in Nädelchen aus, ist in Wasser leicht, in Alkohol und concentrirter Salzsäure schwer löslich; versetzt man seine Lösung mit essigsaurem Natron, erwärmt schwach und leitet einen langsamen Sauerstoffstrom hindurch, so erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$(C_6H_9N_3)_2 + 2O = C_{12}H_{11}N_5 + NH_3 + 2H_2O$$

Oxydation zu Triamidophenazin (vgl. S. 232). — *1.3.5-Triaminobenzen*[6] ist durch Reduction des entsprechenden Trinitrobenzols — aber nur in Form von Salzen —

[1] Nietzki, Ber. **11**, 1098 (1878); **16**, 474 (1883). — Nietzki u. Witt, Ber. **12**, 1402 (1879). — Hager, Ber. **18**, 2576 (1885). — P. Jacobson u. Kunz, Ber. **26**, 704 (1893). — Kunz, Ueber die Umlagerungsprodukte des Acetylamido-hydrazobenzols etc. (Inaug.-Diss., Heidelberg 1893), S. 10 ff.

[2] Heydrich, Ber. **18**, 2157 (1885); **19**, 759 (1886).

[3] Vgl.: Calm, Ber. **16**, 2792, 2803, 2811 (1883). — v. Bandrowsky, Monatsh. **8**, 475 (1887). — Limpricht, Ber. **22**, 2911 (1889). — O. Fischer u. Hepp, Ann. **255**, 145 (1889). — Brunck, Ber. **25**, 2715 (1892). — Green, Ber. **26**, 2781 (1893).

[4] Salkowsky, Ann. **163**, 23 (1872).

[5] Salkowsky, Ann. **174**, 265 (1874). — Griess, Ber. **15**, 2197 (1882). — Hinsberg, Ber. **19**, 1253 (1886). — E. Müller, Ber. **22**, 856 (1889). — Vgl. auch Pinnow u. Pistor, Ber. **27**, 604 (1894).

[6] Hepp, Ann. **215**, 348 (1882).

gewonnen worden; entsprechende secundäre Triamine[1], wie $C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3$, sind aus Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ durch Erhitzen mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Chlorcalcium erhalten.

Tetramidobenzole $C_6H_2(NH_2)_4$ sind durch Untersuchungen von Nietzki bekannt geworden. — *1.2.3.4-Tetraminobenzen*[2] entsteht durch Reduction von Dichinoyltetroxim:

N(OH)
H N(OH)
H N(OH)
N(OH)

und kann in Form des Sulfats $C_6H_2(NH_2)_4 . H_2SO_4$, das in kaltem wie in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich ist, abgeschieden werden. — *1.2.4.5-Tetraminobenzen*[3] wird aus Metaphenylendiamin unter Benutzung folgender Zwischenstufen:

NH·CO·CH$_3$ / NH·CO·CH$_3$ ⟶ NO$_2$ / NH·CO·CH$_3$ / NO$_2$ / NH·CO·CH$_3$ ⟶

NO$_2$ / NH$_2$ / NO$_2$ / NH$_2$ ⟶ NH$_2$ / NH$_2$ / NH$_2$ / NH$_2$

erhalten; das Chlorhydrat $C_6H_2(NH_2)_4 . 4HCl$ ist in Wasser sehr leicht, das Sulfat $C_6H_2(NH_2)_4 . H_2SO_4$ ziemlich schwer löslich; versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid, so scheidet sich das Chlorhydrat des Diamido-diimidobenzols $C_6H_2(NH_2)_2(NH)_2 . 2HCl$ in braunschillernden Nadeln ab.

Pentaamidobenzol[4] $C_6H(NH_2)_5$ *(Pentaaminobenzen)* wurde aus Trinitro-phenylendiamin — gewonnen durch Umsetzung von Trinitroresorcin-diäthyläther $C_6H(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)_2$ mit Ammoniak — und aus Triamidodinitrobenzol — gewonnen durch Umsetzung von Tribromdinitrobenzol mit Ammoniak — durch Reduction in Form des Chlorhydrats $C_6H(NH_2)_5 . 3HCl$ erhalten. — Analog ist auch das Trichlorhydrat eines **Pentaamidotoluols**[5] *(Methyl-pentaaminobenzen)* — $CH_3 \cdot C_6(NH_2)_5 . 3HCl$ — gewonnen.

Dagegen ist die Gewinnung von **Hexaamidobenzol** bisher nicht geglückt; bei der Reduction von Triamidotrinitrobenzol wurde stets nur Pentaamidobenzol erhalten[6].

[1] Minunni, Ber. **21**, 1984 (1888); **23c**, 488 (1890).
[2] Nietzki u. Schmidt, Ber. **22**, 1648 (1889).
[3] Nietzki u. Hagenbach, Ber. **20**, 328 (1887). — Nietzki, Ber. **20**, 2114 (1887). — Nietzki u. E. Müller, Ber. **22**, 440 (1889).
[4] Barr, Ber. **21**, 1547 (1888). — Palmer u. Jackson, Ber. **21**, 1706 (1888); **23c**, 176 (1890). — Palmer u. Grindley, Ber. **26**, 2304 (1893).
[5] Palmer, Ber. **21**, 3501 (1888). — Palmer u. Grindley, Ber. **26**, 2307 (1893).
[6] Palmer, Ber. **25c**, 948 (1892).

Siebzehntes Kapitel.

Aromatische Amine mit aliphatisch gebundenen Amidgruppen (Benzylaminbasen).

Von den Basen, welche in den beiden vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurden, durchaus verschieden sind diejenigen Amidoderivate der Benzolhomologen, deren Amidgruppen in der Seitenkette sich befinden, demnach gewissermassen „aliphatisch gebunden“ sind (vgl. S. 113—114), wie:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2,\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2,\ C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot NH_2,\ C_6H_4(CH_2\cdot NH_2)_2 \text{ etc.}$$

Gleich den aliphatischen Aminen sind derartige „aromatische Amine mit aliphatisch gebundener Amidgruppe“ durch ammoniakalischen Geruch und alkalische Reaction ausgezeichnet; aus der Luft ziehen sie rasch Kohlensäure an; in Wasser sind sie weit leichter löslich als die Anilinbasen; mit salpetriger Säure bilden sie keine Diazoverbindungen, sondern liefern durch Einwirkung derselben direct die entsprechenden Alkohole, mit Schwefelkohlenstoff vereinigen sie sich zu dithiocarbaminsauren Salzen.

Auch kann man für die Darstellung solcher Basen dieselben Methoden, wie für die Gewinnung rein aliphatischer Amine (vgl. Bd. I, S. 229), verwenden, so die Einwirkung von aromatischen Halogenderivaten mit aliphatisch gebundenem Halogenatom (Benzylchlorid etc.) auf Ammoniak[1] (bezw. Amine[2]):

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot Cl + NH_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2.HCl$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot Cl + NH_2\cdot C_6H_5 = (C_6H_5\cdot CH_2)(C_6H_5)NH.HCl,$$

oder die Verseifung von Isocyansäureestern[3]. Besonders häufig ist in neuerer Zeit die GABRIEL'sche Phtalimidreaction mit gutem Erfolg für diesen Zweck benutzt worden[4]. Auch der Reduction von Nitrilen[5]:

$$C_6H_5\cdot CN + 4H = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$$

hat man sich mehrfach bedient; oder man hat es zweckmässiger ge-

---

[1] Vgl. z. B.: SEELIG, Ber. **23**, 2971 (1890). — SCHOLTZ, Ber. **24**, 2402 (1891). — POSNER, Ber. **26**, 1856 (1893).

[2] Vgl. z. B.: F. KRAFT, Ber. **23**, 2780 (1890). — C. WOLFF, Ber. **25**, 3038 (1892). — LELLMANN u. N. MAYER, Ber. **25**, 3581 (1892). — E. FISCHER, Ber. **26**, 468 (1893). — LELLMANN u. HAAS, Ber. **26**, 2583 (1893).

[3] STRAKOSCH, Ber. **5**, 692 (1872).

[4] Vgl. z. B.: STRASSMANN, Ber. **21**, 576 (1888). — BRÖMME, Ber. **21**, 2700 (1888). — H. SALKOWSKI, Ber. **22**, 2142 (1889). — LANDAU, Ber. **25**, 3011 (1892). — C. WOLFF, Ber. **25**, 3031 (1892). — POSNER, Ber. **26**, 1856 (1893).

[5] Vgl. z. B.: BAMBERGER u. LODTER, Ber. **20**, 1709 (1887). — KRÖBER, Ber. **23**, 1026 (1890). — ZANETTI, Ber. **26** Ref., 196 (1893).

funden, diese Reaction derart zu modificiren, dass man das Nitril zunächst mit Schwefelwasserstoff zu einem Thioamid combinirte und letzteres der Reduction unterwarf[1]:

$$C_6H_5 \cdot CN + H_2S = C_6H_5 \cdot CSNH_2$$

$$C_6H_5 \cdot CSNH_2 + 4H = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2S.$$

Die Oxime[2] und Hydrazone[3] der aromatischen Aldehyde bezw. Ketone können durch Reduction in primäre bezw. secundäre Amine dieser Art verwandelt werden; für die Gewinnung mancher secundärer Amine ist die Reduction der Condensationsproducte, welche aus aromatischen Aldehyden mit Ammoniak bezw. primären Aminen entstehen, sehr vortheilhaft[4]:

$$C_6H_5 \cdot CHO + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 + H_2O,$$

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Endlich sei erwähnt, dass auch die Hofmann'sche Reaction — Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide — zuweilen gute Dienste leistet[5], z. B. für die Gewinnung von Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ aus dem Amid der Phenylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Durch solche Reactionen sind Basen dieser Gruppe, die man unter Bezugnahme auf ihren einfachsten Vertreter — das Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ — als „Benzylaminbasen" zusammenfassen kann, in erheblicher Zahl gewonnen worden. Doch sei betont, dass auch hier wie bei den rein aliphatischen Aminen die Gewinnung grösserer Mengen eine Aufgabe ist, deren Lösung viel Mühe beansprucht; in Bezug auf leichte Zugänglichkeit stehen daher die Benzylaminbasen weit hinter den Anilinbasen zurück (vgl. S. 164). Da die Schilderung ihres chemischen Verhaltens im Wesentlichen auf eine Wiederholung des für die aliphatischen Amine Gesagten (vgl. Bd. I, S. 236) hinauslaufen würde, da ferner diese Gruppe Glieder von erheblicher, praktischer Bedeutung einstweilen nicht enthält, so genüge zur Charakteristik die Anführung derjenigen Basen, welche ihrer Constitution nach als die einfachsten Vertreter erscheinen.

---

[1] Vgl.: A. W. Hofmann, Ber. **1**, 102 (1868). — Bamberger u. Lodter, Ber. **21**, 51 (1888).

[2] H. Goldschmidt, Ber. **19**, 3232 (1886). — Bischler, Ber. **26**, 1892, 1896, 1899 (1893). — Bischler u. Napieralski, ebenda, 1905. — Kann u. Tafel, Ber. **27**, 2306 (1894).

[3] Tafel, Ber. **19**, 1928 (1886); **22**, 1856 (1889). — A. Michaelis u. Jacobi, Ber. **26**, 2160 (1893). — Kann u. Tafel, Ber. **27**, 2306 (1894).

[4] O. Fischer, Ann. **241**, 328 (1887). — Zaunschirm, Ann. **245**, 279 (1888). — Uebel, ebenda, 289.

[5] A. W. Hofmann, Ber. **18**, 2738 (1885). — Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. **5**, 252 (1886).

Benzylamin[1,2] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(Aminomethyl-benzen)* ist eine farblose alkalische Flüssigkeit von schwachem, aminartigem Geruch, die sich am Licht nicht färbt; es siedet bei 185°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt bei 19° das spec. Gew. 0·983, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss und wird durch Alkalien aus der wässerigen Lösung abgeschieden; aus der Untersuchung seiner elektrischen Leitfähigkeit — K = 0·0024 — ergiebt sich, dass es an Basicität dem Ammoniak (K = 0·0023) fast gleich steht, dagegen beträchtlich hinter dem Methylamin (K = 0·050) zurückbleibt. — **Dibenzylamin**[2,3] $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$ ist flüssig, siedet — rasch destillirt — oberhalb 300°, zersetzt sich bei langsamer Destillation, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1·033, ist in Wasser nicht löslich und zieht an der Luft nicht Kohlensäure an. — **Tribenzylamin**[4,5] $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3N$ kann in guter Ausbeute durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat gewonnen werden, krystallisirt aus heissem Alkohol in blendend weissen, prächtigen Blättchen, schmilzt bei 91·3° und ist in kaltem Alkohol schwer löslich; mit Jodmethyl tritt es langsam bei gewöhnlicher Temperatur zu Tribenzyl-methyl-ammoniumjodid zusammen, mit Benzylchlorid vereinigt es sich beim Erhitzen bis 100° nicht.

Benzylanilin[5,6] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Phenylbenzylamin) schmilzt bei +33° und siedet bei 298—300°. — **Dibenzylanilin**[7] $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$ bildet farblose nadelförmige Krystalle, schmilzt bei 67°, siedet über 300° unter theilweiser Zersetzung, ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und in Aether sehr löslich; seine Salze werden schon von Wasser zersetzt.

Mehrwerthige Amine können die Amidgruppen theils aromatisch, theils aliphatisch gebunden enthalten. Die einfachsten Vertreter derartiger Basen sind die drei isomeren **Amidobenzylamine**[8] $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(Aminomethyl-amino-benzene)* — theils krystallinische, theils flüssige Substanzen, welche in Wasser leicht löslich sind, alkalisch reagiren und an der Luft Kohlensäure anziehen; ihre primären Chlorhydrate $C_7H_6(NH_2)_2.HCl$ reagiren neutral, während die secundären Chlorhydrate $C_7H_6(NH_2)_2.2HCl$ Lakmus röthen.

---

[1] Mendius, Ann. **121**, 144 (1861). — Cannizzaro, Ann. **134**, 128 (1864). Ann. Suppl. **4**, 24 (1865). — Limpricht, Ann. **144**, 318 (1867). — Rudolph, Ber. **12**, 1297 (1879). — Tiemann u. Friedländer, Ber. **14**, 1969 (1881). — Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. **5**, 253 (1886). — O. Fischer, Ber. **19**, 748 (1886). — Wallach, Ann. **259**, 304, 307 (1890). — A. Michaelis u. Storbeck, Ann. **274**, 197 (1893). — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 186 (1893). — Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 306 (1894). — Henry, Bull. de l'acad. royale des sciences de Belgique [3] **27**, 466 (1894).

[2] Berg, Compt. rend. **116**, 328 (1893). — Mason, Journ. Soc. **63**, 1311 (1893).

[3] Limpricht, Ann. **144**, 313 (1867). — Brunner, Ann. **151**, 133 (1869). — Leuckart u. Bach, Ber. **19**, 2128 (1886). — Walden, Ber. **19**, 3287, 3293 (1886). — O. Fischer, Ann. **241**, 328 (1887). — Beckmann u. Koester, Ann. **274**, 40 (1893).

[4] Cannizzaro, Jb. **1856**, 581. — Limpricht, Ann. **144**, 307 (1867). — Brunner, Ann. **151**, 133 (1869). — Lauth, Ber. **6**, 678 (1873). — Panebianco, Jb. **1878**, 476. — Leuckart, Ber. **18**, 2341 (1885). — Jackson u. Wing, Ber. **19**, 900 (1886). — Leuckart u. Bach, Ber. **19**, 2128 (1886). — Marquardt, Ber. **19**, 1027 (1886). — Mason, Journ. Soc. **63**, 1311 (1893).

[5] Wallach, Ann. **259**, 300 (1859).

[6] Fleischer, Ann. **138**, 225 (1866). — Bernthsen u. Trompetter, Ber. **11**, 1760 (1878). — O. Fischer, Ann. **241**, 330 (1887).

[7] Matzudaira, Ber. **20**, 1611 (1887).

[8] Amsel u. A. W. Hofmann, Ber. **19**, 1284 (1886). — Gabriel, Ber. **20**, 2229 (1887). — Gabriel u. Henders, Ber. **20**, 2870 (1887). — H. Salkowski, Ber. **22**, 2142 (1889). — Bischler, Ber. **26**, 1892 (1893). — Vgl. auch Widman, J. pr. [2] **47**, 343 (1892). — Lellmann u. Haas, Ber. **26**, 2583 (1893).

Achtzehntes Kapitel.

Hydroxylaminderivate der einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoffreste.

Einfache Abkömmlinge des Hydroxylamins, welche einen Hydroxylaminrest in directer Bindung mit einem aromatischen Kern enthalten, sind erst in allerletzter Zeit bekannt geworden, nachdem zuerst im Jahre 1887 O. Fischer u. Hepp für zwei Verbindungen, die sie durch Umwandlungen des Nitrosophenylglycins (vgl. S. 205) erhielten, die Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}NH(OH)\\N:NCl\end{cases} \qquad \begin{matrix}C_6H_4\cdot NH(OH)\\ |\\ C_6H_4\cdot NH(OH)\end{matrix}$$

sehr wahrscheinlich gemacht hatten[1]. Man wurde dann in letzter Zeit mehrfach darauf aufmerksam, dass bei gewissen Processen, die wohl zur Bildung des Phenylhydroxylamins $C_6H_5\cdot NH(OH)$ führen konnten, das damit isomere Paraamidophenol $C_6H_4(NH_2)(OH)$ erhalten wurde[2]; so sah man das letztere beim Kochen von Diazobenzolimid mit Schwefelsäure unter Stickstoffentwickelung entstehen, während die Zersetzung des Diazoimids in der Gleichung:

$$C_6H_5-N\begin{cases}N\\ \vdots\\ N\end{cases} + \begin{matrix}H\\ |\\ OH\end{matrix} = C_6H_5-N\begin{cases}H\\OH\end{cases} + N_2$$

einen leicht verständlichen und mit vielen anderen Reactionen der Diazokörper harmonirenden Ausdruck finden würde; in die Gruppe solcher Reactionen gehört auch die elektrolytische Reduction der Nitrokörper (vgl. S. 151). Durch derartige Beobachtungen sah sich P. Friedländer veranlasst, die Vermuthung aufzustellen, dass das Phenylhydroxylamin wenig beständig und leicht geneigt sei, sich — in Analogie mit vielen ähnlichen Vorgängen (vgl. S. 183) — zu Amidophenol umzulagern:

[Benzolring mit NH(OH) oben und H unten] ⟶ [Benzolring mit NH_2 oben und OH unten].

[1] O. Fischer u. Hepp, Ber. **20**, 2477 (1887). — Ueber eine vielleicht hierher gehörige Verbindung vgl. auch Willgerodt, J. pr. [2] **45**, 147 (1892).

[2] Vgl. Griess, Ber. **19**, 314 (1886). — P. Friedländer, Ber. **26**, 177 (1893). — Gattermann, ebenda, 1845. — P. Friedländer u. Stange, ebenda, 2260. — P. Friedländer u. Zeitlin, Ber. **27**, 192 (1894). — Vgl. auch Wallach u. Schrader, Ann. **279**, 369 (1894).

Diese Vermuthung ist zur Gewissheit geworden, seitdem Untersuchungen, welche Wohl und Bamberger unabhängig von einander ausführten, die Isolirung des Phenylhydroxylamins auf überraschend einfachem Wege kennen gelehrt haben.

Phenylhydroxylamin[1] $C_6H_5 \cdot NH(OH)$ erhält man nämlich in reichlicher Ausbeute, wenn man Nitrobenzol, das mit heissem Wasser übergossen oder in heissem verdünnten Alkohol gelöst ist, mit Zinkstaub reducirt, wobei die Gegenwart von Chlorcalcium oder ähnlichen Salzen den Process erheblich fördert. Diese höchst interessante Bildungsweise zeigt uns die Entstehung des Hydroxylaminrestes —NH(OH) durch Reduction der aromatischen gebundenen Nitrogruppe $—NO_2$, während einige Zeit vorher E. Hoffmann u. V. Meyer[2] den Nachweis erbracht hatten, dass bei der Reduction der aliphatischen Nitrokörper zu Aminen die Alkylhydroxylamine als Zwischenprodukte auftreten:

$$R \cdot NO_2 \longrightarrow R \cdot NH(OH) \longrightarrow R \cdot NH_2.$$

Phenylhydroxylamin bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 81° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, heissem Benzol, schwer in kaltem Ligroïn, in etwa 10 Thln. heissem, etwa 50 Thln. kaltem Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und wird in wässeriger Lösung durch den Luftsauerstoff rasch zu Azoxybenzol oxydirt; stärkere Oxydationsmittel führen es in Nitrosobenzol über (vgl. S. 146—147). Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, wird aber zum grossen Theil unter Bildung von Nitrosobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol und anderen Substanzen zersetzt. Ausserordentlich empfindlich ist es gegen Alkalien — selbst sehr verdünnte —, welche aus seiner wässerigen Lösung zunächst Nitrobenzol, später Azoxybenzol abscheiden. Gegenüber Säuren erweist es sich als ausgesprochene Base, wird aber durch Erwärmen mit Mineralsäuren zu Paraamidophenol umgelagert (vgl. S. 244). Durch salpetrige Säure wird es in **Phenyl-nitrosohydroxylamin** $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$ — farblose, bei 59° schmelzende Nadeln — übergeführt; letzteres reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht, wird von wässerigen Mineralsäuren sehr leicht unter Bildung von Nitrosobenzol und anderen Substanzen verändert, ist dagegen gegen Alkalien sehr beständig und fungirt gegenüber denselben als sehr starke Säure, deren Alkalisalze neutral reagiren und von Kohlensäure nicht zersetzt werden.

Länger bekannt sind die den Alkylhydroxylaminen (vgl. Bd. I, S. 249—250) ähnlichen Verbindungen, welche sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen derart ableiten, dass die S e i t e n k e t t e z u m T r ä g e r

[1] Bamberger, Ber. **27**, 1347, 1548 (1894). — Wohl, ebenda, 1432.
[2] Ber. **24**, 3528 (1891).



des Hydroxylaminrestes wird. Als einfachste Körper dieser Art erscheinen die **Benzylderivate des Hydroxylamins**[1], welche in neuerer Zeit namentlich von BEHREND und seinen Mitarbeitern im Anschluss an die Untersuchungen über die Stereoisomerie der aromatischen Aldoxime (vgl. dort) eingehend bearbeitet wurden.

So lange man für das Hydroxylamin selbst nur die Formel:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!>\!\! \overset{III}{N}-OH$$

in Betracht zieht, erscheinen fünf Benzylderivate möglich:

$C_6H_5 \cdot CH_2-O \cdot NH_2$ α-Benzylhydroxylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2-NH(OH)$ β-Benzylhydroxylamin
$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2-O \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} \!>\! NH$ α-Dibenzylhydroxylamin	$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} \!>\! N(OH)$ β-Dibenzylhydroxylamin

$$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N-O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$
Tribenzylhydroxylamin.

Diese Verbindungen sind sämmtlich bekannt.

α-Benzylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$ entsteht durch Spaltung des Benzylacetoxims $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N:C(CH_3)_2$, welches durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Acetoxims erhalten wird, mit concentrirter Salzsäure (vgl. Bd. I, S. 390), ist flüssig, siedet unter 30 mm Druck bei 118—119°, wird durch Erhitzen mit Salzsäure unter Spaltung in Hydroxylamin und Benzylchlorid zersetzt, giebt beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure Benzyljodid, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat Benzylalkohol und Stickoxyd. — **β-Benzylhydroxylamin** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH(OH)$ wird aus Benzyl-isobenzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH \!<\! \begin{matrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ O \end{matrix}$ und aus α-Dibenzylhydroxylamin durch Spaltung mit concentrirter Salzsäure gewonnen, krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln, schmilzt bei 57°, wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° nicht verändert, durch Jodwasserstoffsäure in Benzylamin übergeführt, reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte und liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat Bisnitrosylbenzyl $(C_7H_7)_2(NO)_2$ (vgl. unter Benzaldoxim). Versuche, das β-Benzylhydroxylamin durch Krystallisation seiner Salze mit optisch activen Säuren, in etwaige optisch active Componenten zu zerlegen, wurden durch die Erwägung veranlasst, dass sein Molecül ein asymmetrisches Stickstoffatom enthält, ergaben aber ein negatives Resultat.

---

[1] JANNY, Ber. **16**, 175 (1883). — C. SCHRAMM, ebenda, 2184. — WALDER, Ber. **19**, 1626, 3287 (1886); **20**, 1751 (1887). — BECKMANN, Ber. **22**, 437, 515, 1532, 1595 (1889); **26**, 2284, 2632 (1893). — BEHREND u. LEUCHS, Ber. **22**, 384, 613 (1889). Ann. **257**, 203 (1890). — BEHREND u. KÖNIG, Ber. **23**, 1774 (1890). Ann. **263**, 175 (1891). — KOTHE, Ann. **266**, 310 (1891). — M. SCHMIDT, J. pr. [2] **44**, 513 (1891). — BEHREND u. NISSEN, Ann. **269**, 393 (1892). — BECKMANN u. KOESTER, Ann. **274**, 37 (1893). — LINDNER, Ann. **275**, 133 (1893). — A. MICHAELIS u. SCHRÖTER, Ber. **26**, 2155 (1893).

α-Dibenzylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ wird durch Benzylirung von α-Benzylhydroxylamin erhalten, ist flüssig, wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° in Benzylchlorid und β-Benzylhydroxylamin gespalten, von Chromsäuregemisch zu Benzylbenzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ oxydirt und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. — **β-Dibenzylhydroxylamin** $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ wird sehr leicht durch directe Benzylirung von Hydroxylamin selbst oder von β-Benzylhydroxylamin gewonnen, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 123°, wird durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 130° nicht verändert, dagegen durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, glatt in Benzylamin und Benzaldehyd gespalten, durch Jodwasserstoff in Dibenzylamin verwandelt, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und liefert durch Oxydation Benzyl-isobenzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH\langle{}^{N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}_{O}$ (N und O miteinander verbunden). β-Nitrobenzyl-benzyl-hydroxylamin $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot OH$ ist zur Prüfung der Frage, ob bei verschiedenartiger Reihenfolge in der Anlagerung der einzelnen Radicale an das Stickstoffatom des Hydroxylamins etwa isomere Verbindungen entstehen, auf verschiedenen Wegen dargestellt, aber stets mit denselben Eigenschaften erhalten worden.

Tribenzylhydroxylamin $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ entsteht durch weitere Benzylirung aus α- und aus β-Dibenzylhydroxylamin, ist flüssig, wird durch Erhitzen mit Salzsäure in β-Dibenzylhydroxylamin und Benzylchlorid zerlegt und zerfällt bei der Destillation im Vacuum der Hauptmenge nach in β Dibenzylhydroxylamin und Stilben:

$$2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = 2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot OH + \begin{matrix} CH \cdot C_6H_5 \\ \| \\ CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die Structur der hier aufgeführten Benzylhydroxylamine ergiebt sich aus ihrem Verhalten. Die an Sauerstoff gebundenen Benzylreste werden durch Erhitzen mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure leicht abgespalten, während die an Stickstoff gebundenen Benzylreste haften bleiben. Ueber die Beziehungen der Benzylhydroxylamine zu den Benzylderivaten der Aldoxime und Ketoxime, die in den Untersuchungen zur Stereochemie des Stickstoffs eine Rolle gespielt haben, vgl. bei den Oximen der aromatischen Reihe.

Neunzehntes Kapitel.

Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

In den sechs letzten Kapiteln sind die Verbindungen geschildert, die durch Eintritt der Nitroso-, Nitro-, Amido- oder Oxyamidogruppe — sämmtlich demnach Gruppen, welche nur ein Stickstoffatom enthalten, — in den Benzolkern entstehen. Als Derivate der Amine wurden ferner schon die Nitrosoamine und Nitroamine besprochen, welche als charakteristische Substituenten die Gruppen:

$$>N \cdot NO \quad \text{und} \quad >N \cdot NO_2$$

— d. h. also Complexe, die zwei Stickstoffatome an einander gebunden enthalten, — aufweisen.

Auch in der Fettreihe begegneten uns bereits die beiden letzterwähnten Körperklassen (Bd. I, S. 238—239), ferner die Hydrazine (Bd. I, S. 247), die sich von der gesättigten Wasserstoffverbindung des Zweistickstoffcomplexes, dem Diamid:

$$H_2N—NH_2,$$

ableiten, — und vereinzelt Diazoverbindungen (Bd. I, S. 841, 1071), die als Derivate des hypothetischen, ungesättigten Diimids:

$$HN{=}NH$$

aufgefasst werden können.

Derartige Verbindungen, deren constitutionelles Merkmal in dem Vorhandensein einer aus zwei bezw. mehreren Stickstoffatomen zusammengesetzten Gruppe besteht, sind nun in der aromatischen Reihe von weitaus grösserer Bedeutung, als in der Fettreihe. Jene schon in der Fettreihe erwähnten Körperklassen der Hydrazine und Diazoverbindungen sind bei weitem früher durch die Auffindung ihrer aromatischen Vertreter bekannt geworden; ihnen gesellen sich Gruppen hinzu, für welche wir auch heute noch aliphatische Repräsentanten überhaupt nicht kennen. Die hierher gehörigen aromatischen Verbindungen sind — im Gegensatz zu jenen, meist schwer zugänglichen Verbindungen der Fettreihe — zum grossen Theil nach allgemein gültigen Methoden sehr leicht darzustellen und demzufolge in grosser Zahl und eingehend untersucht worden — um so mehr noch, da sie sich vielfach durch ihre Eigenschaften als praktisch verwendbar erwiesen haben und daher zum Gegenstand fabrikatorischer Processe geworden sind.

Das ausgedehnte und an merkwürdigen Erscheinungen ungewöhnlich reiche Gebiet der aromatischen Verbindungen, die Stickstoffatome in directer Bindung mit einander enthalten, kann in folgender Weise abgetheilt werden:

A. Verbindungen, deren Molecüle eine aus zwei Stickstoffatomen gebildete Gruppe beiderseits aromatisch gebunden enthalten:

I. Azoxyverbindungen, z. B.: $C_6H_5·N—N·C_6H_5$ (beide N-Atome mit einem gemeinsamen O verbunden).

II. Azoverbindungen, z. B.: $C_6H_5·N{=}N·C_6H_5$.

III. Hydrazoverbindungen, z. B.: $C_6H_5·NH·NH·C_6H_5$.

B. Verbindungen, deren Molecüle die aus zwei Stickstoffatomen gebildete Gruppe nur einerseits aromatisch gebunden enthalten:

I. Diazoverbindungen, z. B.: $C_6H_5·N{=}N·Cl$.

II. Hydrazine, z. B.: $C_6H_5·NH—NH_2$.

III. Hydrazone und sogenannte gemischte, fettaromatische Azoverbindungen, z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH{-}N{:}CH\cdot CH_3, \quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH{-}N \\ C_6H_5\cdot N{=}N \end{matrix}\!\!>\!CH.$$

IV. Die schon besprochenen Nitrosamine und Nitroamine, z. B.: $(C_6H_5)_2N\cdot NO$, $C_6H_5\cdot NH\cdot NO_2$.

C. Verbindungen, deren Molecüle mehr als zwei Stickstoffatome in directer Bindung mit einander enthalten, z. B.: $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}N\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}$, $(C_6H_5)(CH_3)N{-}N{=}N{-}N(CH_3)(C_6H_5)$.

Den Verbindungen der Gruppe A — Azoxy-, Azo- und Hydrazokörpern — ist dieses Kapitel bestimmt. Sie erscheinen durch ihre genetischen Beziehungen gewissermassen als Zwischenstufen zwischen Nitrokörpern einerseits und Amidoverbindungen andererseits. Denn aus den Nitrokörpern entstehen durch sehr gemässigte Reduction unter Verkuppelung zweier Molecüle vermittelst der Stickstoffatome zunächst die Azoxykörper; diese gehen durch weitere Reduction in Azokörper, letztere in Hydrazokörper über; bei weiterer Reduction der Hydrazokörper wird endlich die Stickstoffbindung, die bei der Bildung der Azoxykörper entstand, wieder gesprengt, und es entsteht eine Amidoverbindung:

1. Nitro: $C_6H_5\cdot NO_2 \qquad NO_2\cdot C_6H_5$.
2. Azoxy: $C_6H_5\cdot N{-}{-}N\cdot C_6H_5$, (beide N an O gebunden: $\diagdown O \diagup$).
3. Azo: $C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_5$.
4. Hydrazo: $C_6H_5\cdot NH{-}NH\cdot C_6H_5$.
5. Amido: $C_6H_5\cdot NH_2 \qquad NH_2\cdot C_6H_5$.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass die Reduction bis zur Stufe der Azokörper in einer Entziehung von Sauerstoff, darauf in einer Zufuhr von Wasserstoff besteht. Diese stufenweise Reduction der Nitrokörper gelingt nur bei Anwendung von alkalischen Reductionsmitteln — vgl. S. 250, 253, 271 die einzelnen Methoden —, nicht bei Gegenwart von starken Säuren.

Man könnte glauben, dass auch bei Anwendung der stark wirkenden, sauren Reductionsmittel wie Zinn und Salzsäure, die man besonders vortheilhaft für die Reduction der Nitrogruppe zur Amidgruppe (vgl. S. 165—166) benutzt, der Process jene einzelnen Phasen durchläuft, nur mit so grosser Energie, dass die Isolirung der Zwischenstufen nicht gelingt. Diese Annahme ist indess höchst unwahrscheinlich, da viele Hydrazoverbindungen von starken Säuren — auch in Gegenwart von Reductionsmitteln — zum grossen Theil in Umlagerungsprodukte (vgl. S. 273—275) übergeführt werden, die der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels widerstehen, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH \\ | \\ C_6H_5\cdot NH \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ | \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix};$$

wenn die Hydrazoverbindungen als Zwischenprodukte bei der energischen Reduction der Nitrokörper in stark saurer Lösung entständen, so sollte man demnach solche Umlagerungsbasen zum mindesten als Nebenprodukte nach beendigter Reduction auffinden; derartige Beobachtungen liegen indess nicht vor, im Gegentheil verläuft die Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe in den meisten Fällen so gut wie quantitativ. Auch sollte die intermediäre Bildung der intensiv gefärbten Azokörper während der Reduction sich durch Farbenerscheinungen bemerkbar machen.

I. Azoxyverbindungen.

Das Verfahren, welches man gewöhnlich für die Ueberführung von Nitrokörpern in die entsprechenden Azoxykörper:

$$2R\cdot NO_2 - 3O = R\cdot N\overset{O}{=}N\cdot R$$

benutzt, besteht in der Anwendung einer Lösung von Aetzalkali in möglichst wasserfreiem Methyl- oder Aethylalkohol, die man bei der Siedetemperatur des betreffenden Alkohols längere Zeit auf den Nitrokörper wirken lässt (vgl. S. 252 die Vorschrift für Darstellung von Azoxybenzol); das eigentliche sauerstoffentziehende Agens ist dabei der Alkohol, welcher durch die Reaction in Oxydationsprodukte verwandelt wird; es hat sich herausgestellt, dass Aethylalkohol stärker reducirend wirkt als Methylalkohol, alkoholische Lösungen von Kali stärker als solche von Natron[1]. Das Verfahren ist nicht anwendbar bei Nitroverbindungen, welche in der Parastellung zur Nitrogruppe eine Methylgruppe enthalten, da in solchen Fällen Condensationen unter Betheiligung der Methylgruppen eintreten (vgl. S. 150).

In manchen Fällen erweist sich die Anwendung anderer Reductionsmittel — Natriumamalgam in alkoholischer Lösung[2], Zinkpulver in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung[3] — als vortheilhafter.

Umgekehrt werden zuweilen Azoxykörper durch Oxydation von Amido- bezw. Azoverbindungen erhalten[4]; auch sei an die Bildung von Azoxybenzol aus Phenylhydroxylamin durch Luftoxydation (S. 245) erinnert.

Mit Hülfe der oben erwähnten Reductionsverfahren lassen sich Azoxykohlenwasserstoffe — z. B. Azoxybenzol aus Nitrobenzol — oder symmetrisch constituirte Substitutionsprodukte derselben — z. B. Dichlorazoxybenzol $Cl\cdot C_6H_4\cdot N_2O\cdot C_6H_4\cdot Cl$ aus Chlornitrobenzol — darstellen. Azoxyverbindungen von unsymmetrischer Constitution sind lediglich durch Substitutionsprocesse aus symmetrischen Azoxykörpern

---

[1] Willgerodt, Ber. **15**, 1004 (1882). — Lobry de Bruyn, Ber. **26**, 269 (1893).

[2] Vgl. z. B.: Limpricht, Ber. **18**, 1405 (1885).

[3] Vgl. z. B.: Mixter, Ber. **16**, 1497 (1893).

[4] Vgl. z. B.: Glaser, Ztschr. Chem. **1866**, 309. — Petriew, Ber. **6**, 557 (1873). — Limpricht, Ber. **18**, 1420 (1885).

gewonnen, z. B. Nitroazoxybenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$ durch Nitriren von Azoxybenzol.

Die Azoxykohlenwasserstoffe sind gut krystallisirbare, meist leicht schmelzbare Verbindungen von gelber, nicht sehr intensiver Färbung, in Wasser unlöslich und von indifferentem Charakter. Sie können in grösseren Mengen nicht ohne Zersetzung destillirt werden; erhitzt man sie mit Eisenfeile, so gehen sie unter Verlust des Sauerstoffs in Azoverbindungen über (vgl. die Darstellung von Azobenzol S. 255). Reduction[1] mit Zinnchlorür oder Schwefelammonium in alkoholischer Lösung bewirkt theils Spaltung zu der entsprechenden Amidoverbindung, theils Bildung der entsprechenden Hydrazoverbindung (bezw. ihrer Umlagerungsprodukte).

Die interessanteste Reaction der Azoxykörper ist die Umlagerung zu Oxyazokörpern[2], welche manche derselben bei schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleiden (WALLACH u. BELLI); so entsteht aus dem Azoxybenzol das Oxyazobenzol:

$$C_6H_5 \cdot N{-}N \cdot C_6H_5 \text{ (N–N über O verbrückt)} \longrightarrow C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(OH).$$

Die Gruppe der Azoxyverbindungen ist noch nicht sehr eingehend studirt; auch ist die traditionelle Formulirung derselben, nach welcher das Sauerstoffatom an zwei Stickstoffatome gebunden erscheint:

$$-N-N- \text{ (beide N an O gebunden)},$$

experimentell kaum begründet; mit den bekannten Umsetzungen der Azoxykörper würde sich z. B. ebenso gut die Annahme der Gruppe:

$$-\overset{III}{N}{=}\overset{V}{N}(=O)-$$

vereinbaren lassen.

Azoxybenzol[3] $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$ wurde 1845 von ZININ entdeckt; es bildet glänzende, blassgelbe Krystalle, schmilzt bei 36° und ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

---

[1] Vgl.: H. SCHMIDT u. G. SCHULTZ, Ann. **207**, 325 (1881). — GUTTERMAN, Ber. **20**, 2016 (1887).

[2] WALLACH u. BELLI, Ber. **13**, 525 (1880). — WALLACH u. KIEPENHEUER, Ber. **14**, 2617 (1881). — WILSING, Ann. **215**, 228 (1882). — G. SCHULTZ, Ber. **17**, 464 (1884). — LIMPRICHT, Ber. **18**, 1405 (1885). — FRISWELL u. GREEN, Journ. Soc. **47**, 923 (1885). — KLINGER u. PITSCHKE, Ber. **18**, 2552, 2555 (1885). — ROSENSTIEHL, Ber. **25c**, 834 (1892).

[3] ZININ, J. pr. **36**, 98 (1845). — LAURENT u. GERHARDT, Ann. **75**, 70 (1850). — ALEXEJEW, Bull. **1**, 324 (1864). — WERIGO, Ann. **165**, 202 (1872). — RASENACK, Ber. **5**, 365 (1872). — H. SCHMIDT u. G. SCHULTZ, Ann. **207**, 328 (1881). — KLINGER, Ber. **15**, 865 (1882); **16**, 941 Anm. (1883).

Darstellung von Azoxybenzol: 20 g metallisches Natrium werden in 200 g Methylalkohol gelöst; zu dieser Lösung giebt man 30 g Nitrobenzol und kocht 5—6 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Darauf destillirt man den Methylalkohol ab, übergiesst den Rückstand mit Wasser, lässt das zunächst ölig abgeschiedene Azoxybenzol in der Kälte erstarren, presst es dann ab und krystallisirt es aus Ligroïn um.

Von Substitutionsprodukten des Azoxybenzols seien einige erwähnt. **m-Dinitroazoxybenzol**[1] $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ — durch Reduction von m-Dinitrobenzol mit Natriumalkoholaten leicht erhältlich — ist in reinem Zustand fast weiss, schmilzt gegen 145° und ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. — **Tetramethyldiamido-azoxybenzol**[2] $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Azoxydimethylanilin) entsteht aus Nitrosodimethylanilin (S. 218) durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali sowie durch andere Reductionsprocesse, krystallisirt aus Benzol in braunen, stahlblauglänzenden Prismen, schmilzt bei 243° und bildet Salze, welche durch Wasser vollständig in Säure und Base gespalten werden.

Azoxytoluole $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Orthoazoxytoluol[3] schmilzt bei 59—60°, Metaazoxytoluol[4] bei 37—39°, Paraazoxytoluol[5] (vgl. S. 250) bei 70°.

II. Azoverbindungen.

Als Azokörper bezeichnet man Verbindungen, deren Molecüle die Azogruppe —N=N— beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten, während in den Diazokörpern die gleiche Gruppe nur einerseits an Kohlenstoff gebunden angenommen wird, z. B.:

$C_6H_5—N=N—C_6H_5$: Azobenzol
$C_6H_5—N=N—OH$: Diazobenzol.

Man kann zwischen symmetrisch und unsymmetrisch constituirten Azokörpern unterscheiden:

$C_6H_5—N=N—C_6H_5$: Azobenzol
$C_6H_5—N=N—C_6H_4 \cdot CH_3$: Methylazobenzol.

Für die Nomenclatur[6] unsymmetrisch constituirter Azoverbindungen ist es gebräuchlich, das Wort „-azo-“ zwischen die Namen der Verbindungen zu setzen, welche aus den beiderseits an die Azogruppe gebundenen Resten durch Zutritt von einem Wasserstoffatom entstehen würden, z. B.:

$C_6H_5—N=N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: Benzol-azo-toluol
$C_6H_5—N=N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$: Benzol-azo-dimethylanilin
etc.

---

[1] Klinger u. Pitschke, Ber. **18**, 2551 (1885). — Willgerodt, Ber. **25**, 608 (1892). — Lobry de Bruyn, Ber. **26**, 269 (1893). Rec. trav. chim. **13**, 119, 125 (1894).
[2] Schraube, Ber. **8**, 619 (1875). — O. Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 2611 (1888). — Pinnow u. Pistor, Ber. **26**, 1314 (1893); **27**, 608 (1894).
[3] Klinger u. Pitschke, Ber. **18**, 2553 (1885). — Guiterman, Ber. **20**, 2016 (1887).
[4] Buchka u. Schachtebeck, Ber. **22**, 835 (1889).
[5] Melms, Ber. **3**, 551 (1870). — Janowsky u. Reimann, Ber. **22**, 40 (1889). — Janowsky, Monatsh. **9**, 831 (1888). Ber. **22**, 1172 (1889). — Vgl. auch: Hantzsch u. Werner, Ber. **23**, 1245 (1890).
[6] Heumann, Ber. **13**, 2023 (1880); **15**, 813 (1882). — Wallach, Ber. **15**, 22 (1882).

Auch kann man ihre Constitution bequem durch Namen ausdrücken, welche sie als Substitutionsprodukte des Azobenzols erscheinen lassen, wobei man zur Bezeichnung der Substituentenstellung zweckmässig die Ziffern des Schemas:

$$\text{(4'\,5'\,6'\,1'\,2'\,3')}\!-\!N\!=\!N\!-\!\text{(1\,2\,3\,4\,5\,6)}$$

benutzt. Verbindungen, welche die Azogruppe zweimal in ihrem Molecül enthalten, nennt man „Disazoverbindungen"; zu ihrer speciellen Bezeichnung setzt man hinter den Namen des zwei Azogruppen tragenden Restes das Wort „-disazo-" und reiht die Namen der beiden sich anschliessenden Reste — stets in Form ihrer Wasserstoffverbindungen gedacht — an, z. B.:

$C_6H_5-N_2-C_6H_4-N_2-C_6H_5$: Benzol-disazo-benzol
$C_6H_5-N_2-C_6H_4-N_2-C_6H_4(CH_3)_2$: Benzol-disazo-benzol-dimethylanilin.

Für die Darstellung symmetrisch constituirter Azokohlenwasserstoffe kann man von den entsprechenden Azoxyverbindungen ausgehen; erhitzt man dieselben mit Eisenfeile, so gehen sie unter Abgabe des Sauerstoffs in Azoverbindungen über (vgl. S. 255 die Darstellung von Azobenzol):

$$C_6H_5-\underset{\diagdown O \diagup}{N-N}\cdot C_6H_5 - O = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_5.$$

Für die Gewinnung der symmetrischen Homologen des Azobenzols ist man indess in der Regel direct von den Nitroverbindungen ausgegangen und hat dieselben gleich mit solchen alkalischen Reductionsmitteln behandelt, welche die Reduction über die Stufe der Azoxyverbindungen weiter hinaus führen:

$$2CH_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2 - 4O = CH_3\cdot C_6H_4-N{=}N-C_6H_4\cdot CH_3;$$

häufig lässt man zu diesem Zweck Zinkstaub auf die alkoholische Lösung des Nitrokörpers in Gegenwart von Alkali wirken — eine Reaction[1], welche aber um so schlechtere Resultate liefert, je mehr Seitenketten der Nitrokörper enthält; zuweilen wendet man Natriumamalgam oder eine alkalische Lösung von Zinnoxydul[2] an.

Umgekehrt können Azokohlenwasserstoffe durch Oxydation von primären Aminen erhalten werden[3]:

$$2(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH_2 + 2O = 2H_2O + (CH_3)_3C_6H_2\cdot N{=}N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$$

[1] Vgl.: G. Schultz, Ber. **17**, 473, 475, 476 (1884). — Noelting u. Stricker, Ber. **21**, 3139 (1888).
[2] O. N. Witt, Ber. **18**, 2912 (1885).
[3] Vgl.: Schichuzky, Ber. **7**, 1454 (1874). — Hoogewerf u. van Dorp, Ber. **10**, 1936 (1877); **11**, 1202 (1878). — Leeds, Ber. **14**, 1384 (1881).



— eine Reaction, welche im Gegensatz zu der eben erwähnten gerade bei Verbindungen mit vielen Seitenketten gut verläuft[1]. Als Oxydationsmittel bedient man sich gewöhnlich des Kaliumpermanganats oder Kaliumferricyanids in alkalischer Lösung.

Unsymmetrisch constituirte Azokohlenwasserstoffe hat man gewonnen, indem man in Amidoazoverbindungen (vgl. S. 259 ff.) die Amidgruppe vermittelst der Diazoreaction eliminirte[2], z. B.:

$$CH_3-C_6H_4-N_2-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow CH_3-C_6H_4-N_2-C_6H_4-H.$$

Bequemer lassen sich manche derartige Homologen des Azobenzols nach einem von Sandmeyer herrührenden Verfahren[3] gewinnen, bei welchem man eine Nitroverbindung und ein Amin mit fein pulverisirtem Aetznatron oder Aetzkali auf 180—200° erhitzt; die Azoxyverbindung, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot NO_2 + NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot N_2O\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + H_2O$$

durch einfache Wasserabspaltung entstehen könnte, geht unter den Reactionsbedingungen grösstentheils auf Kosten eines anderen Theils. der verbrennt, in die Azoverbindung über.

Endlich sei noch an die Bildung von Azobenzol durch Condensation von Nitrosobenzol mit Anilin[4] (vgl. S. 147) erinnert.

Die Azokohlenwasserstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest und gut krystallisirbar; sie können ohne Zersetzung — theils schon bei gewöhnlichem, theils unter vermindertem Druck — destillirt werden. Sie sind intensiv roth bis orange gefärbt, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

An ihrem chemischen Verhalten ist zunächst die grosse Beständigkeit hervorzuheben, die im denkbar grössten Gegensatz zu der Unbeständigkeit der Diazoverbindungen (vgl. S. 282 ff.) steht, bei welchen die Azogruppe nur einerseits in einen aromatischen Rest eingreift:

$$C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_5 \qquad C_6H_5\cdot N{\equiv}N\cdot Cl;$$

Azobenzol — Diazobenzolchlorid

die Azoverbindungen enthalten ihren Stickstoff fest gebunden, wie schon

---

[1] G. Schultz, Ber. 17, 476 (1884).

[2] G. Schultz, Ber. 17, 466, 470 (1884). — Zincke u. Jaenke, Ber. 21, 450 (1888). — Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. Pat. Nr. 54 599 (1889); vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 434.

[3] Farbenfabr. vorm. Bayer u. Co. und Actiengesellsch. f. Anilinfabr., D. R. Pat. 52 839 (1888); vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 422. — Nanninga, Ueber 3-Methyl-azobenzol u. 2.4-Dimethyl-azo-benzol (Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1894).

[4] Baeyer, Ber. 7, 1639 (1874).

die Destillirbarkeit der Azokohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen, ferner ihre Unveränderlichkeit beim Kochen mit Säuren oder Alkalien darthut.

Dagegen werden die Azoverbindungen sehr leicht von Reductionsmitteln verändert; alkalische Reductionsmittel — Zinkstaub und Natronlauge, Schwefelammonium — führen sie leicht in Hydrazoverbindungen über (vgl. S. 275 die Darstellung von Hydrazobenzol), z. B.:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 2H = C_6H_5-NH-NH-C_6H_5.$$

Da diese ersten Reductionsprodukte der Azoverbindungen von Säuren zum grossen Theil leicht in basische Verbindungen (vgl. S. 273—274) umgelagert werden, so beobachtet man bei Anwendung saurer Reductionsmittel — wie Zinnchlorür und Salzsäure — sie nicht selbst, sondern ihre Umlagerungsprodukte.

Daneben bewirken Reductionsmittel — in grösserem oder geringerem Umfang, je nach der Stärke der reducirenden Wirkung und der Constitution des Azokörpers — eine weiter gehende Spaltung in Amine:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 4H = C_6H_5\cdot NH_2 + NH_2\cdot C_6H_5.$$

Eine ziemlich glatte Spaltung des Azobenzols kann auch durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 260—270° bewirkt werden[1]; die Reaction führt zur Bildung eines Thiazolderivats und kann durch folgende Gleichungen interpretirt werden:

$$C_6H_5\cdot N=N\cdot C_6H_5 + 2CS_2 = 2C_6H_5\cdot N:CS + 2S,$$

$$C_6H_5\cdot N:CS + S = C_6H_4\begin{cases}N:CS \\ SH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N \\ S\end{cases}C\cdot SH.$$

Azobenzol[2] — von Mitscherlich 1834 entdeckt — bildet derbe, glänzende, orangerothe Krystalle, schmilzt bei 68° und siedet bei 295°. Man stellt es im Laboratorium am bequemsten dar, indem man trockenes Azoxybenzol mit 3 Thln. Eisenfeile mischt, das Gemenge aus Retorten destillirt, dem Destillat durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure Anilin entzieht und das nun zurückbleibende Azobenzol aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt. Azobenzol liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure als Hauptprodukt Benzidin $NH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (vgl. S. 275), daneben Diphenylin und Anilin, beim Erhitzen mit Ammoniumbisulfit und Alkohol eine Sulfaminsäure des Benzidins $NH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_3H$. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130° erleidet es Zersetzung unter Bildung von Anilin, p-Chloranilin, Benzidin

---

[1] P. Jacobson u. Frankenbacher, Ber. **24**, 1400 (1891).

[2] Mitscherlich, Ann. **12**, 311 (1834). — Zinin, J. pr. **36**, 93 (1845). — Werigo, Ann. **135**, 176 (1865); **165**, 189 (1872). — Glaser, Ann. **142**, 364 (1866). — Alexejew, Ztschr. Chem. **1867**, 33; **1868**, 497. Bull. **1**, 324 (1864). — Merz u. Coray, Ber. **4**, 981 (1871). — G. A. Schmidt, Ber. **5**, 1106 (1872). — Claus, Ber. **8**, 37 (1875). — Griess, Ber. **9**, 132 (1876). — Schmitt, J. pr. [2] **18**, 196 (1878); **19**, 314 (1879). — Frankland u. Louis, Journ. Soc. **37**, 560 (1880). — Schmidt u. Schulz, Ann. **207**, 329 (1881). — A. Spiegel, Ber. **18**, 1481 (1885). — Mills, Journ. Soc. **65**, 51 (1894).

und anderen Produkten. Mit Benzol, Brom, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff bildet es additionelle, leicht zerfallende Verbindungen.

Homologe des Azobenzols, welche Wasserstoffatome durch Methylgruppen substituirt enthalten, sind in der Tabelle Nr. 54 auf S. 257 zusammengestellt.

Ueber fett-aromatische Azokohlenwasserstoffe, wie $C_6H_5—N=N—C_2H_5$, vgl. Abschnitt III dieses Kapitels.

Substitutionsprodukte der Azokohlenwasserstoffe — sämmtlich Verbindungen von mehr oder weniger lebhafter Färbung — können aus denselben durch Bromiren, Nitriren oder Sulfuriren erhalten werden; andererseits kann man zur Gewinnung von symmetrisch constituirten Substitutionsprodukten auch die S. 253 besprochenen Reactionen — Reduction von Nitroverbindungen oder Oxydation von Amidoverbindungen — verwenden, indem man von substituirten Nitroverbindungen[1] bezw. Aminen[2] ausgeht, z. B.:

$$2Br\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \; -4O \; = \; Br\cdot C_6H_4—N=N—C_6H_4\cdot Br,$$

$$2(CH_3)(SO_3H)\cdot C_6H_3\cdot NH_2 + 2O \; = \; 2H_2O + (CH_3)(SO_3H)C_6H_3—N=N—C_6H_3(SO_3H)(CH_3).$$

Nach anderen Methoden sind die Amido- und Oxyderivate der Azokohlenwasserstoffe leicht herstellbar — zwei Verbindungsklassen, welche besondere praktische und theoretische Bedeutung besitzen und für sich besprochen werden (vgl. die Amidoazoverbindungen im folgenden Abschnitt S. 259 ff., die Oxyazoverbindungen unter „Azophenole").

Benzol-disazo-benzol[3] $C_6H_5—N_2—C_6H_4—N_2—C_6H_5$ — der einfachste Repräsentant der Disazoverbindungen — ist aus Benzol-disazo-benzol-anilin $C_6H_5—N_2—C_6H_4—N_2—C_6H_4\cdot NH_2$ (vgl. S. 267) durch Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhalten worden; es bildet gelbrothe Nadeln, schmilzt bei 98° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Citate zu der Tabelle Nr. 54 auf S. 257: [1] Vgl. die Citate auf S. 253—255. — [2] Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. und Actienges. f. Anilinfabr. D. R. Pat. Nr. 52 839 (1888); vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 422. — [3] Unveröffentl. Beobachtungen von P. Jacobson u. Lischke. — [4] Bad. Anilin- u. Sodafabr. D. R. Pat. Nr. 54 599 (1889); vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 434. — [5] Nanninga, Ueber 3-Methyl-azobenzol und 2.4-Dimethylazobenzol (Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1894). — [6] G. Schultz, Ber. **17**, 463 (1884). — [7] Pospjechow, Ber. **20c**, 775 (1887). — [8] Hoogewerf u. van Dorp, Ber. **11**, 1202 (1878). — [9] Klinger u. Pitschke, Ber. **18**, 2551 (1885). — [10] Barsilowsky, Ann. **207**, 102 (1881). — [11] A. Goldschmidt, Ber. **11**, 1625 (1878). — [12] Buchka u. Schachtebeck, Ber. **22**, 836 (1889). — [13] Werigo, Jaworsky, Jb. **1864**, 527. — [14] Perkin, Journ. Soc. **37**, 553 (1880). — [15] Schmitt, J. pr. [2] **18**, 198 (1878). — [16] Janowsky, Monatsh. **9**, 829 (1888). — [17] Melms, Ber. **3**, 549 (1870). — [18] Petriew, Ber. **6**, 556 (1873). — [19] Janowsky u. Reimann, Ber. **21**, 1214 (1888). — [20] Unveröffentl. Beobachtungen von P. Jacobson u. K. Michaelis. — [21] Noelting u. Stricker, Ber. **21**, 3138 (1888). — [22] Zincke u. Jaenke, Ber. **21**, 543 (1888). — [23] Pospjechow, Ber. **20c**, 217 (1887). — [24] Zincke u. Lawson, Ber. **19**, 1459 (1886). — [25] Freund u. Kuh, Ber. **23**, 2841 (1890). — [26] Täuber, Ber. **25**, 1019 (1892).

---

[1] Vgl. z. B.: G. Schultz, Ber. **17**, 465 (1884).

[2] Vgl. z. B.: Rodatz, Ann. **215**, 217 (1882). — Kornatzki, Ann. **221**, 179 (1883). — Limpricht, Ber. **18**, 1414 (1885).

[3] Nietzki u. Diesterweg, Ber. **21**, 2145 (1888).

Tabelle Nr. 54.

Empirische Formel des Azokohlenwasserstoffs	Gewöhnliche Bezeichnung	Bezeichnung mit Angabe der Stellung der Methylgruppen (4'-3'-2'-1'—N₂—1-2-3-4-5-6)	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt der zugehörigen Hydrazoverbindung
			der Azoverbindung			
$C_{12}H_{10}N_2$	Azobenzol[1]	Azobenzol	+68°	295°	—	126°
$C_{13}H_{12}N_2$	Benzol-azo-o-toluol[2.3]	2-Methyl-azo-benzol	flüssig	180° (20 mm)	1·073(21°)	101—102°
„	„ „ -m- „ [4.5]	3- „ „ „	+18—19°	184° (23 mm)	1·065(20°)	59—61°
„	„ „ -p- „ [3.6]	4- „ „ „	67°	312°	—	86°
$C_{14}H_{14}N_2$	„ „ -m-xylol[5]	2.4-Dimethyl-azo-benzol	flüssig	ca. 210° (50 mm)	1·071(20°)	78—79°
„	Ortho-Azotoluol[6—9.18]	2.2'- „ „ „	+55°	—	—	156°
„	Meta- „ [10—12]	3.3'- „ „ „	51°	—	—	—
„	Para- „ [6.10.13—19.25.26]	4.4'- „ „ „	144°	—	—	128°
„	Orthotoluol-azo-m-toluol[6]	2.3'- „ „ „	flüssig	—	—	—
„	Metatoluol-azo-p-toluol[20.24]	3.4'- „ „ „	+55°	—	—	74°
—	—	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{18}N_2$	Benachb. Ortho-Azoxylol[21]	2.3.2'.3'-Tetramethyl-azo-benzol	110—111°	—	—	139—141°
„	Unsymm. „ „ [21]	3.4.3'.4'- „ „ „	140—141°	—	—	106—107°
„	„ Meta- „ [6.21]	2.4.2'.4'- „ „ „	129°	—	—	120—122°
„	Symm. „ „ [21]	3.5.3'.5'- „ „ „	136—137°	—	—	124—125°
„	Para-Azoxylol[21]	2.5.2'.5'- „ „ „	119°	—	—	145°
„	Gemischtes Meta-Azoxylol[22]	2.4.3'.5'- „ „ „	46—47°	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C_{18}H_{22}N_2$	Azopseudocumol[23]	2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-azo-benzol	173—174°	—	—	124—125°
„	Azomesitylen[6]	2.4.6.2'.4'.6'- „ „ „	75°	—	—	—

Amidoazoverbindungen.

Dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen Azokohlenwasserstoffe sowie ihre Halogen-, Nitro- und Sulfo-Substitutionsprodukte Verbindungen von lebhafter Färbung sind, ist schon betont worden. Dieser Umstand wird nun von praktischer Bedeutung bei den Verbindungen, welche durch Eintritt von Amido- oder Hydroxyl-Gruppen in die Molecüle von Azokörpern entstehen und durch die Gegenwart dieser salzbildenden Radicale basischen bezw. sauren Charakter erlangen (vgl. S. 270); solche amid- oder hydroxyl-haltige Azokörper — Amidoazo- und Oxyazo-Verbindungen — sind wie alle Azokörper intensiv gefärbt, aber sie besitzen auch die Eigenschaft, sich auf der Faser der Gewebsstoffe bei passender Behandlung — Färbung — befestigen zu lassen; dadurch werden sie zu Farbstoffen, deren praktische Brauchbarkeit meist durch die Einführung von Sulfogruppen (vgl. S. 132) noch erhöht wird. Amidoazo- und Oxyazo-Verbindungen sind es, welche die grosse Gruppe der sogenannten **„Azofarbstoffe“** bilden — eine Gruppe, die an praktischem Werth mit zu den bedeutendsten der künstlichen Farbstoffe gehört, in Bezug auf Anzahl und Mannigfaltigkeit ihrer Glieder aber alle übrigen weit überragt. Die ersten Farbstoffe dieser Art gelangten schon in den sechziger Jahren auf den Markt; aber erst um die Mitte der siebziger Jahre beginnt für dieses Gebiet eine Periode der intensivsten Erfindungsthätigkeit, welche immer neue „Combinationen“ (vgl. unten) in rastlosem Suchen erstehen lässt und auch heute noch keineswegs zu einem Abschluss gelangt zu sein scheint. Wenn am Beginn dieser staunenswerthen Entwickelung die Azoverbindungen nur gelbe, rothe und braune Farbstoffe zu bieten schienen, so hat sich mit der Zeit ihre Farbenscala bedeutend erweitert und weist heute auch violette, blaue, schwarze und grüne Nuancen auf. Geradezu unerschöpflich scheinen die Quellen dieses Gebietes zu sein, das in den Laboratorien der Farbenfabriken fort und fort bearbeitet wird; die vom technischen Standpunkt aus wichtigsten Funde[1] desselben rühren von Baum, Caro, Böttiger, Green, Griess, Nietzki, Poirrier, Roussin, O. N. Witt u. A. her, seine Grundlagen aber schuf Peter Griess durch die Entdeckung und Untersuchung der Diazokörper (vgl. S. 278).

Es ist im Princip stets die gleiche Reaction — die „Griess'sche Methode“ —, welche man zur Gewinnung der unzähligen einzelnen Azofarbstoffe benutzt; sie beruht darauf, dass sich unter passenden Bedingungen Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen derart vereinigen lassen, dass die „Diazogruppe“ in den Benzolkern des Amins

[1] Zur „Geschichte der Azofarbstoffe“ vgl.: G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers Bd. II (Braunschweig 1887—1890), S. 65 ff. — Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887 (Berlin 1888), S. 341 ff. — Caro, Ber. **25** c, 1087 ff. (1892). — Vgl. auch Caro, Abschnitt III im Nekrolog auf P. Griess, Ber. **24** c. 1007 (1891).

bezw. Phenols eingreift, nunmehr beiderseits an einen aromatischen Rest gebunden und dadurch als „Azogruppe" stabilisirt wird (vgl. S. 252):

$$C_6H_5-N{=}N-Cl + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5-N{=}N-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + HCl$$
$$C_6H_5-N{=}N-Cl + C_6H_5\cdot OH = C_6H_5-N{=}N-C_6H_4(OH) + HCl.$$

Indem man bei diesem Process der Combination oder „Kuppelung", wie man ihn häufig treffend bezeichnet, die einzelnen Paarlinge je nach Wunsch aus der gewaltigen Schaar der aromatischen Amine und Phenole auswählt, gewinnt man für die Variirung der Reaction einen fast unbegrenzten Spielraum.

Das ganze Gebiet der Azofarbstoffe kann demnach zunächst in zwei Unterabtheilungen geschieden werden: die Amidoazoverbindungen einerseits, die Oxyazoverbindungen andererseits; die obigen Gleichungen geben für jede der beiden Gruppen die Bildung eines einfachen Vertreters wieder.

Von diesen beiden Unterabtheilungen ist die technisch weitaus bedeutendere die Gruppe der Oxyazoverbindungen; doch sind die dahin gehörigen Verbindungen an dieser Stelle noch nicht zu besprechen, vielmehr erst nach Kenntnissnahme der einzelnen Phenole, die zu ihrem Aufbau dienen, als Azoderivate derselben zu behandeln (vgl. unter „Azophenole" und „Naphtole").

Dagegen sind die Amidoazoverbindungen — soweit sie als Amidosubstitutionsprodukte der von einkernigen Benzolkohlenwasserstoffen derivirenden Azokohlenwasserstoffe aufgefasst werden können, — hier bereits zu schildern.

Zunächst ist ihr Bildungsprocess noch etwas näher zu betrachten. Die einfache Gleichung, welche oben für die Paarung einer Diazoverbindung mit einem Amin gegeben wurde, drückt denselben nämlich nicht für alle Fälle in richtiger Weise aus. Eine directe Combination im Sinne dieser Gleichung wird beobachtet, wenn man Diazoverbindungen auf tertiäre Amine[1] oder auf primäre Metadiamine[2] in neutraler oder schwach saurer Lösung einwirken lässt (vgl. als Beispiel S. 264 die Darstellung von Benzol-azo-dimethylanilin). Auch mit secundären Monaminen ist eine derartige directe Combination zu Amidoazoverbindungen in einigen Fällen[3] beobachtet, wenn man die Einwirkung in mineralsaurer Lösung vor sich gehen lässt, in neutraler bezw. essigsaurer Lösung dagegen entstehen Diazoamido-Verbindungen (vgl. unten). Primäre Monamine können meist in mineralsaurer Lösung nicht mit Diazoverbindungen combinirt werden[4], leicht dagegen in neutraler bezw. essigsaurer Lösung; bei solcher Combination greift aber in der

[1] Griess, Ber. **10**, 525 (1877).

[2] Vgl. Griess, Ber. **10**, 388 (1877); **15**, 2195 (1882).

[3] Vgl. z. B.: Bernthsen u. Goske, Ber. **20**, 925 (1887). — Bamberger u. Wulz, Ber. **24**, 2077 (1891).

[4] Beispiele directer Bildung von Amidoazoverbindungen aus primären Aminen der Benzolreihe vgl.: Bamberger, Ber. **24**, 1647 (1891). — Menton, Ann. **263**, 333 (1891).

Regel die Diazogruppe zunächst noch nicht in den Benzolkern, sondern in die Amidgruppe des Amins unter Bildung von Diazoamidoverbindungen ein:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N{=}N{-}NH \cdot C_6H_5,$$

welche mit Amidoazoverbindungen isomer sind. Solche Diazoamidoverbindungen nun können durch Processe[1], welche später (Kap. 21) eingehender besprochen werden, in Amidoazoverbindungen umgewandelt werden, indem sie mit Salzen aromatischer Amine in Wechselwirkung gebracht werden; man kann hierfür das Salz desjenigen Amins benutzen, welches der Diazoamidoverbindung zu Grunde liegt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2.HCl = C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCl.NH_2 \cdot C_6H_5,$$

so dass der Process in seiner Wirkung gewissermassen als intramoleculare Umlagerung erscheint (vgl. als Beispiel S. 264 die Darstellung von Amidoazobenzol):

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2;$$

oder man kann das Salz eines anderen Amins in die Reaction einführen[2], z. B.:

$$CH_3 \cdot C_6H_4{-}N{=}N{-}NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot NH_2.HCl = CH_3 \cdot C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4 \cdot NH_2 + HCl.NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

Unter geeigneten Bedingungen beobachtet man die Bildung von Amidoazokörpern direct bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine[3], z. B. von Amidoazobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ aus Anilin; man hat dies als Folge mehrerer, hinter einander verlaufender Reactionen — Diazotirung eines Theils des Amins, Combination mit einem anderen noch unveränderten Theil zur Diazoamidoverbindung und Umlagerung der letzteren — aufzufassen.

Was die Constitution der Amidoazokörper betrifft, so erscheint zunächst die Frage von Interesse, welche Stellung die eintretende Azogruppe zur schon vorhandenen Amidgruppe einnimmt; es hat sich herausgestellt, dass dieser Eingriff stets in der Parastellung erfolgt, sofern dieselbe frei ist, so wird z. B. für das durch „Umlagerung" des Diazoamidobenzols entstehende Amidoazobenzol die Stellung durch die Formel:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2 \text{ (Benzolring–N=N–Benzolring–}NH_2\text{, para)}$$

angegeben. Wenn aber die Parastellung besetzt ist, wie z. B. beim Paratoluidin, so geschieht der Eingriff in der Orthostellung zur Amidgruppe[4];

[1] Vgl.: Kekulé, Ztschr. Chem. **1866**, 689. — Friswell u. Green, Journ. Soc. **47**, 920 (1885). — H. Goldschmidt u. Bardach, Ber. **25**, 1375 (1892).

[2] Vgl. z. B.: Nietzki, Ber. **10**, 664 (1877).

[3] Vgl.: Martius u. Griess, Ztschr. Chem. **1866**, 133. — Kekulé, ebenda, 691. — Nietzki, Ber. **10**, 662 (1877). — Oddo, Ber. **24 c**, 370 (1891).

[4] Noelting u. Witt, Ber. **17**, 77 (1884).

aus dem p-Diazoamidotoluol entsteht demgemäss bei der Umlagerung durch salzsaures Paratoluidin ein Amidoazotoluol von folgender Stellung:

CH_3—C_6H_4—N=N—C_6H_2(CH_3)(NH_2) .

Man ermittelt die relative Stellung der Azogruppe zur Amidgruppe durch Untersuchung der Reductionsprodukte; bei energischer Reduction wird die Azogruppe gesprengt, so dass ihre beiden Stickstoffatome zu Amidgruppen werden; dadurch wird die Azoverbindung in Amine gespalten, und man findet nun unter den Spaltungsprodukten im ersten Fall ein Paradiamin, im zweiten Fall ein Orthodiamin. Man hat demnach zwischen Paraamidoazoverbindungen und Orthoamidoazoverbindungen zu unterscheiden; diese beiden Gruppen zeigen nun in manchen Punkten erhebliche Verschiedenheiten, so dass von einigen Autoren die Möglichkeit einer verschiedenartigen Constitution — auch abgesehen von der Stellung — in Betracht gezogen wird.

Gewisse Anschauungen, auf welche bei der Besprechung der Oxyazokörper und Chinonoxime noch näher eingegangen werden soll, lassen nämlich neben den oben benutzten Formeln, nach denen die Amidoazoverbindungen ihrem Namen entsprechend Amidoderivate der Azokohlenwasserstoffe wären, eine andere Auffassung möglich erscheinen, wonach man sie als Hydrazone von Chinonimiden anzusprechen hätte; Formeln, wie:

C_6H_5·NH—N=C⟨ ⟩C=NH bezw. C_6H_5·NH—N—C_6H_4—NH,

CH_3·C_6H_4·NH—N=C⟨(CH_3)⟩C=NH bezw. CH_3·C_6H_4·NH—N—C_6H_3(CH_3)—NH

illustriren diese Anschauung. Wenn nun auch die Paraamidoazoverbindungen sich durchaus wie primäre Amidoverbindungen verhalten und demnach kaum Handhaben für die Anwendung solcher „Chinonformeln“ bieten, so haben andererseits für Orthoamidoazoverbindungen Untersuchungen, die von Zincke[1] und von H. Goldschmidt[2] mit ihren Schülern

[1] Zincke, Ber. **18**, 3142 (1885). — Zincke u. Lawson, Ber. **19**, 1452 (1886); **20**, 1176 (1887). — Zincke u. Jaenke, Ber. **21**, 540 (1888).

[2] H. Goldschmidt u. Rosell, Ber. **23**, 497 (1890). — H. Goldschmidt u. Poltzer, Ber. **24**, 1000 (1891). — Vgl. auch Act.-Ges. f. Anilinfabr., D. R.-Pat. 76491, Cöthener Chem. Ztg. **18**, 1357 (1894).

ausgeführt sind, interessante Reactionen kennen gelehrt, welche sich mit Hülfe der Chinonformeln glatter formuliren lassen.

So verlieren die Orthoamidoazoverbindungen bei der Oxydation leicht zwei Wasserstoffatome, um in farblose Azimidoverbindungen überzugehen:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - NH - N - C_6H_3(CH_3) - NH \quad - 2H \quad = \quad CH_3 \cdot C_6H_4 - N \begin{matrix} N - \\ | \\ N \end{matrix} C_6H_3 - CH_3$$

Während die Paraamidoazoverbindungen mit Aldehyden nach Art der primären Monamine unter Bildung von indifferenten Verbindungen reagiren, die durch Säuren leicht wieder in die Componenten gespalten werden, liefern die Orthoamidoazoverbindungen in dieser Reaction farblose, basische, beim Erhitzen mit Säuren beständige Condensationsprodukte, die der Triazingruppe angehören:

$$C_6H_5 \cdot CHO \; + \; CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH - N - C_6H_3(CH_3) - NH \quad = \quad H_2O$$

$$+ \quad \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N - N = C_6H_3 - CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot CH - N \end{matrix}$$

Wenn man auf Grund solcher Reactionen der Ansicht zuneigen kann, dass Para- und Ortho-Amidoazoverbindungen nicht gleichartig constituirt seien, so muss doch hervorgehoben werden, dass der Unterschied im Verhalten kaum grösser ist, als derjenige zwischen Para- und Ortho-Diaminen (vgl. S. 229 ff.), und dass die eigenthümlichen Reactionen der Orthoamidoazoverbindungen auch in durchaus genügender Weise durch die bei Orthodisubstitutionsprodukten stets vorhandene Neigung zu Condensationen unter Ringschliessung erklärt werden können.

Die Amidoazoverbindungen sind krystallisirbare, gelbe bis braune Verbindungen, in den organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser nicht oder sehr wenig löslich. Ihr Verhalten wird einerseits durch die Amidgruppe, andererseits durch die Azogruppe bestimmt. Die Amidgruppe bedingt vor Allem ihre Basicität: sie treten mit Mineralsäuren (nicht mit Essigsäure) zu lebhaft gefärbten Salzen zusammen, deren Färbung meist wesentlich verschieden von derjenigen der freien Basen ist (vgl. unten Amidoazobenzol, Amidoazotoluol); diese Salze werden durch Wasser mehr oder weniger leicht dissociirt; die Amidgruppe bedingt ferner Acetylirbarkeit, Alkylirbarkeit, Combinirbarkeit mit Aldehyden (vgl. oben) etc. und, was besonders wichtig ist, Diazotirbarkeit durch Einwirkung von salpetriger Säure; infolgedessen können die

Amidoazoverbindungen wieder als Componenten zum Aufbau complicirterer Azokörper — Disazokörper — dienen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot Cl + C_6H_5 \cdot OH = HCl + C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OH).$$

Die Azogruppe andererseits bedingt ihre Empfindlichkeit gegen Reductionsmittel, welch' letztere bei energischer Wirkung, wie schon S. 261 erwähnt, eine Spaltung an der Stelle der Azogruppe herbeiführen. Eine solche Spaltung kann auch durch längeres Kochen mit starker Salzsäure bewirkt werden; so liefert Amidoazobenzol hierbei wesentlich Anilin, Paraphenylendiamin und gechlorte Hydrochinone[1], wie $C_6HCl_3(OH)_2$, — eine Reaction, die sich dadurch erklärt, dass die Salzsäure wie freier Wasserstoff und freies Chlor, also einerseits reducirend, andererseits oxydirend und chlorirend wirkt.

Amidoazobenzol[2] $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4 \cdot NH_2$ ist der einfachste Vertreter der Paraamidoazoverbindungen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bräunlichgelben Nadeln, schmilzt bei 126°, siedet unzersetzt oberhalb 360°, ist in heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich; sein Chlorhydrat $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 .HCl$ bildet prächtige, blauviolette, stahlglänzende Nadeln und löst sich in angesäuertem heissem Wasser schwer zu einer rothen Lösung. Das Amidoazobenzol wurde 1863 in Form seines Chlorhydrats oder Oxalats als gelber Farbstoff unter der Bezeichnung „Anilingelb" in den Handel gebracht, wurde aber direct als Farbstoff nur kurze Zeit benutzt; dagegen wird es als Zwischenprodukt heute in grosser Menge von der Farbenindustrie erzeugt und zur Gewinnung seiner Sulfosäuren (vgl. S. 264), ferner zur Darstellung von Disazofarbstoffen und Indulinen benutzt. — **Benzol-azo-dimethylanilin**[3] $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (4-Dimethylamido-azobenzol) bildet goldgelbe Blättchen, schmilzt bei 116°, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt, wird zuweilen zum Färben von Butter benutzt und führt daher auch den Namen „Buttergelb"; sein Chlorhydrat bildet purpurrothe Nadeln. — **Benzol-azo-diphenylamin**[4] $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (4-Anilido-azobenzol, Phenylamidoazobenzol) — durch directe Combination von Diazobenzolchlorid mit Diphenylamin herstellbar — schmilzt bei 82°. — **Acetylamidoazobenzol**[5] $C_6H_5{-}N{=}N{-}$

[1] Wallach u. Kölliker, Ber. **17**, 395 (1884).

[2] Mène, Compt. rend. **52**, 311 (1861). — Martius u. Griess, Ztschr. Chem. **1866**, 132. — Kekulé, ebenda, 689. — G. Schmidt, Ber. **5**, 480 (1872). — Grässler, D. R. Pat. Nr. 4186 (1878). — Lippmann u. Lange, Ber. **13**, 2136 (1880). — Witt u. Thomas, Journ. Soc. **43**, 113 (1883). — Janowsky u. Erb, Ber. **18**, 1135 (1885). — Städel u. Bauer, Ber. **19**, 1953 (1886).

[3] Griess, Ber. **10**, 528 (1877). — Berju, Ber. **17**, 1402 (1884). — Möhlau, Ber. **17**, 1490 (1884). — Kunz, Ueb. Umlagerungsprodukte d. Acetylamidohydrazobenzols u. Dimethylamido-hydrazobenzols etc. (Inaug.-Diss., Heidelberg 1893), S. 22.

[4] O. N. Witt, Ber. **12**, 259 (1879). — Nanninga, Ueb. 3-Methyl-azobenzol und 2.4-Dimethyl-azobenzol (Inaug.-Diss., Heidelberg 1894), S. 41.

[5] G. Schultz, Ber. **17**, 463 (1884). — Berju, Ber. **17**, 1400 (1884).

$C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ entsteht aus Amidoazobenzol durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, schmilzt bei 143°.

Darstellung von Amidoazobenzol aus Diazoamidobenzol im Laboratorium: Man versetzt eine Lösung von 10 g Diazoamidobenzol in 20 g Anilin mit 5 g salzsaurem Anilin und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade etwa eine Stunde; die vollständige Umwandlung des Diazoamidobenzols erkennt man daran, dass eine Probe beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure nicht mehr Stickstoff entwickelt. Behandelt man jetzt das Reactionsgemisch mit verdünnter Essigsäure, so geht das Anilin in Lösung, während das Amidoazobenzol sich als bröckligkrystallinische Masse abscheidet. Es kann direct durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt werden; oder man verwandelt es in das Chlorhydrat, indem man es in kochendem Wasser suspendirt, Salzsäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses zufügt, heiss filtrirt und die Lösung krystallisiren lässt.

Für die technische Darstellung des Amidoazobenzols isolirt man das Diazoamidobenzol nicht, sondern lässt auf eine Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin eine wässerige Lösung von Natriumnitrit einige Zeit bei gelinder Wärme (30—40°) wirken, dann noch etwa einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt darauf mit mässig starker Salzsäure und trennt das salzsaure Amidoazobenzol von dem leicht löslichen salzsauren Anilin, aus dessen Lösung man durch Alkalisiren mit Kalk und Destillation das überschüssige Anilin zurückgewinnt.

Darstellung von Benzol-azo-dimethylanilin: Man diazotirt eine Lösung von 46 g Anilin in 500 ccm Wasser und 120 g 38-procentiger Salzsäure mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 36 g käuflichem Natriumnitrit (vgl. S. 279—280), fügt diese Lösung nach halbstündigem Stehen unter Kühlung und Umrühren zu einer Lösung von 60 g Dimethylanilin in 250 ccm Wasser und 50 g 38-procentiger Salzsäure und giebt, nachdem die Mischung wiederum etwa eine halbe Stunde gestanden hat, eine concentrirte Lösung von 250 g krystallisirtem Natriumacetat zu; man erhält jetzt das Benzol-azo-dimethylanilin als gelben voluminösen Niederschlag, der durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden kann.

Von erheblicher praktischer Bedeutung sind die Sulfosäuren des Amidoazobenzols und einiger Derivate desselben. Als gelber Farbstoff wird in der Wollfärberei das **Säuregelb** oder **Echtgelb**[1] benutzt, welches ein Gemenge von Natriumsalzen der Amidoazobenzol-mono- und disulfosäure:

$$SO_3H-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-NH_2 \quad \text{und}$$

$$SO_3H-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3(SO_3H)-NH_2$$

darstellt, durch Sulfuriren von Amidoazobenzol gewonnen wird, in Wasser mit gelber Farbe löslich ist und auch zur Herstellung von Disazofarbstoffen dient (vgl. Biebricher Scharlach). — Durch Combination von

[1] Grässler, D. R. Pat. Nr. 4186 (1878), 7094, 9384 (1879). — Griess, Ber. 15, 2184 (1882). — Janowsky, Ber. 16, 1488 (1883). Monatsh. 4, 279, 653 (1883). — Eger, Ber. 22, 847 (1889).

Diazobenzolsulfosäure mit Dimethylanilin wird Benzolsulfosäure-azo-dimethylanilin[1] $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (4-Sulfosäure-4'-Dimethylamido-azobenzol) erhalten, ein Körper, welcher als freie Säure rothviolette Nadeln darstellt, als Natriumsalz — orangegelbe, glänzende Blättchen — den Farbstoff **Helianthin** (Methylorange, Tropaeolin D) bildet; dieser Farbstoff — in der Färberei kaum verwendet — kann zweckmässig als Indicator bei Titrirungen (mit Alkalien gelbe, mit Säuren rothe Färbung) benutzt werden. — Technisch wichtig sind als Farbstoffe die Combinationen der diazotirten Sulfanilsäure und Metanilsäure (vgl. S. 210) mit Diphenylamin $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, deren erste — 4-Sulfosäure-4'-Anilido-azobenzol[2] — die Farbsäure des **Diphenylaminorange** (Tropaeolin OO) darstellt, während die zweite — 3-Sulfosäure-4'-Anilido-azobenzol — als Natriumsalz das **Metanilgelb** bildet; beide Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade orangegelb.

Als Curcumeïn, Azosäuregelb, Citronin, Azoflavin kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylaminorange erhalten, als Seidenfarbstoffe geschätzt werden und Gemenge von nitrirtem Diphenylaminorange mit nitrirtem Diphenylamin darstellen. Zur Gewinnung von nitrirten Amidoazobenzolsulfosäuren $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(NH_2)$ hat man auch Benzolsulfosäure-azo-phenole $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ nitrirt und darauf in den Nitroderivaten $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(OH)$ durch Erhitzen mit Ammoniak die Hydroxylgruppe gegen Amid ausgetauscht[3].

Das unsymmetrisch constituirte **2.4-Diamido-azobenzol**[4] $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ ist der einfachste Repräsentant jener Diamidoazoverbindungen, welche durch Combination von Diazokörpern mit primären Metadiaminen (vgl. S. 259) erhalten werden können:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N{-}Cl + H{-}C_6H_3(NH_2){-}NH_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N{=}N{-}C_6H_3(NH_2){-}NH_2.$$

Caro und Witt entdeckten es unabhängig von einander; als salzsaures Salz kam es 1876 unter dem Namen „**Chrysoïdin**" in den Handel; bei seiner Darstellung erfuhr die „Griess'sche Methode" (vgl. S. 258) ihre erste technische Anwendung[5]. Die Base des Chrysoïdins krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, gelben Nadeln, schmilzt bei 117·5°, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser schwer, in Alkohl leicht löslich; sie bildet nur mit einem Aequivalent Säure be-

[1] Griess, Ber. **10**, 528 (1877). — Möhlau, Ber. **17**, 1491 (1884). — Lunge, Ber. **18**, 3290 (1885).

[2] O. N. Witt, Ber. **12**, 258 (1879).

[3] Täuber, Ber. **26**, 1872 (1893).

[4] A. W. Hofmann, Ber. **10**, 213, 388 (1877). — O. N. Witt, Ber. **10**, 350, 654 (1877). — Trillat, Bull. [3] **9**, 567 (1893).

[5] Vgl. Caro, Ber. **25c**, 1088 (1892).

ständige Salze, wie $C_{12}H_{12}N_4.HCl$, deren Lösung prächtig gelb gefärbt ist und auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses unter Bildung der zweifach sauren Salze carminrothe Färbung annimmt. Das Chrysoïdin färbt Wolle und Seide direct, Baumwolle nach dem Beizen mit Tannin orange.

Von geringerer Wichtigkeit sind diejenigen Diamidoderivate des Azobenzols, welche die Amidgruppen auf beide Kerne symmetrisch vertheilt enthalten. Erwähnt seien die Tetraalkylderivate des 4.4'-Diamidoazobenzols einer eigenthümlichen Bildungsweise wegen; diese Verbindungen, welche **Azyline** genannt worden sind, bilden sich nämlich bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Dialkylaniline; so entsteht aus Dimethylanilin durch Einwirkung von Stickoxyd, sowie auch nach anderen Bildungsweisen, das einfachste Azylin — das **Tetramethyldiamidoazobenzol**[1] $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Azodimethylanilin), rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 266°, in Salzsäure mit purpurrother, in Eisessig mit smaragdgrüner Farbe löslich; bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessiglösung liefert es p-Nitrodimethylanilin.

2.4.3'-Triamidoazobenzol[2] $NH_2\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ entsteht neben anderen Produkten bei der Einwirkung von 1 Moleculargewicht Natriumnitrit auf eine Lösung von 2 Moleculargewichten salzsaurem Metaphenylendiamin (vgl. S. 232—233), indem halbseitig diazotirtes Phenylendiamin mit unverändertem Phenylendiamin sich combinirt:

$$NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\cdot Cl + H\text{-}C_6H_3(NH_2)_2 = HCl + NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_3(NH_2)_2;$$

es stellt gelbbraune Blättchen vom Schmelzpunkt[3] 147° dar. Die Reaction zwischen Natriumnitrit und salzsaurem Metaphenylendiamin, die je nach den Bedingungen einen verschiedenartigen Verlauf nehmen kann, wird zur Darstellung des wichtigen Farbstoffes **Bismarckbraun** (Phenylenbraun, Manchesterbraun, Vesuvin) benutzt, welcher schon 1866 in den Handel gebracht wurde und — abgesehen von dem als Farbstoff bald verlassenen Amidoazobenzol (vgl. S. 263) — der älteste Azofarb-

[1] Lippmann u. Lange, Ber. **13**, 2136 (1880). — Lippmann u. Fleissner, Monatsh. **3**, 705 (1882); **4**, 284 (1883). — Noelting, Ber. **18**, 1143 (1885). — Noelting u. Baumann, Ber. **20**, 2995 (1887). — O. Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 612 (1888). — Barbier u. Vignon, Bull. **48**, 637 (1887).

[2] Caro u. Griess, Ztschr. Chem. **1867**, 278.

[3] Privatmittheilung von L. Gattermann.

stoff ist. Auch heute noch wird das Bismarckbraun viel verwendet, scheint aber bei der jetzigen technischen Darstellungsweise im Wesentlichen nicht das Chlorhydrat des Triamidoazobenzols, sondern die Chlorhydrate complicirterer Amidoazokörper (Disazoverbindungen) zu enthalten; es färbt Wolle und Leder direct rothbraun.

Amidoazotoluole $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$. Das aus o-Toluidin leicht erhältliche 2.3′-Dimethyl-4′-Amidoazobenzol[1] krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen, dunkelgelben Krystallen mit blauem Flächenschimmer und schmilzt bei 100°; es wird von der Farbstofftechnik in grossen Mengen als Zwischenprodukt für die Safraninfabrikation erzeugt und dient auch als Componente für Disazofarbstoffe. — Das aus p-Toluidin gewinnbare 4.3′-Dimethyl-6′-Amidoazobenzol[2] — häufig auch Orthoamidoazotoluol genannt — ist unter den durch Umlagerung von Diazoamidoverbindungen erhältlichen Orthoamidoazoverbindungen der einfachste Repräsentant; es bildet orangerothe Nadeln und schmilzt bei 118·5°; seine Salze sind in festem Zustand blass gelb, in Lösung aber grün gefärbt.

Amidodisazoverbindungen[3]: **Benzol-disazo-benzol-anilin** $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 - N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ist in sehr geringer Ausbeute durch Combination von diazotirtem Amidoazobenzol mit Anilin erhalten, bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei 170°, ist in Weingeist nur wenig löslich und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe, welche auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in tiefes Blau übergeht. — **m-Phenylendiamin-disazo-benzol** $(C_6H_5 \cdot N{=}N)_2C_6H_2(NH_2)_2$ entsteht durch Combination von Diazobenzolnitrat mit Chrysoïdin, bildet dunkelrothe Nadeln, schmilzt bei 250° und ist nur sehr schwach basisch. Eine Sulfosäure dieses Körpers — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ — wird durch Combination von Diazobenzolchlorid mit Chrysoïdinsulfosäure erhalten und bildet als Natriumsalz das Säurebraun G, welches Wolle im sauren Bade braun färbt.

Allgemeines über organische Farbstoffe.

In den Amidoazoverbindungen lernten wir zum ersten Mal eine Gruppe von Verbindungen kennen, welche in grösserer Zahl als „Farbstoffe“ verwendbare Glieder umfasst. Im Anschluss an diese Gruppe sei daher hier Einiges, was für das Verständniss der Anwendung von organischen Farbstoffen[4] nothwendig ist, kurz mitgetheilt.

[1] Nietzki, Ber. **10**, 662 (1877). — G. Schultz, Ber. **17**, 469 (1884).

[2] Noelting u. Witt, Ber. **17**, 77 (1884). — Zincke u. Lawson, Ber. **19**, 1452 (1886).

[3] Vgl. Caro u. Schraube, Ber. **10**, 2230 (1877). — Griess, Ber. **16**, 2028 (1883). — Actienges. f. Anilinfabr. D. R. Pat. 22 714 (1882). — Nietzki u. Diesterweg, Ber. **21**, 2143 (1888).

[4] Die Leser, welche über das ganze Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe und ihrer Anwendungen eingehendere Mittheilungen wünschen, müssen auf die reichhaltige Specialliteratur verwiesen werden. In ausführlicher Weise behandelt G. Schultz im zweiten Bande der „Chemie des Steinkohlentheers“ (Braunschweig 1887—1890), in kürzerer Form Nietzki — „Chemie d. org. Farbstoffe“ (Berlin 1894) — und Julius — „Die künstlichen org. Farbstoffe“ (Berlin 1887) — das Gebiet. Harmsen's „Fabrikation d. Theerfarbstoffe u. ihrer Rohmaterialien“ (Berlin 1889) enthält hauptsächlich Mittheilungen über die Fabrikationsmethoden. Die zahlreichen Patente, welche auf die Farbenindustrie Bezug haben, sind in Friedländer's

Um eine aus einem Faserstoff (Baumwolle, Wolle, Seide) gefertigte Waare — Strähnen oder Gewebe — als Ganzes mit einem und demselben Farbstoff zu färben, bringt man sie in den meisten Fällen in eine wässerige Lösung des Farbstoffs; auf die Bedeutung der Sulfurirung für die Umwandlung nicht wasserlöslicher Farbkörper in wasserlösliche ist schon S. 132 hingewiesen.

Die Lösung des Farbstoffs, die eventuell mit Zusätzen — z. B. bei Anwendung der Salze von sauren Farbstoffen häufig mit saurem Natriumsulfat, das die Farbsäure in Freiheit setzt, — versetzt wird, heisst das „Färbebad“. Farbstoffe, welche aus ihren Lösungen von der Faser direct aufgenommen werden, bezeichnet man als „direct ziehende“ oder „substantive“ Farbstoffe. In anderen Fällen ist die Fixirung auf der Faser erst möglich, wenn man die letztere mit fremden Stoffen — den sogenannten „Beizen“ —, die sich mit dem Farbstoff vereinigen können, imprägnirt hat; man spricht dann von „Beizenfarbstoffen“ oder „adjectiven“ Farbstoffen. Ob ein Farbstoff als substantiver oder adjectiver wirkt, hängt indess keineswegs allein von seiner Natur, sondern ebenso von der Beschaffenheit der Faser ab. So giebt es sehr viele Farbstoffe, welche die animalische Faser — Wolle und Seide — direct, dagegen die vegetabilische Baumwolle nicht direct färben.

Als Beize wird für basische Farbstoffe besonders häufig Gerbsäure oder Gerbsäure in Verbindung mit Antimonpräparaten benutzt. Saure Farbstoffe, deren salzbildende Natur auf der Gegenwart von Phenolhydroxylgruppen beruht, kann man sehr häufig auf der Faser befestigen, wenn man vor der Färbung die Faser mit leicht zersetzlichen Salzen (Acetaten, vgl. Bd. I, S. 343) der Thonerde, des Eisenoxyds oder Chromoxyds tränkt, dann durch ein schwach basisches Bad passiren lässt oder einige Zeit an warmer und feuchter Luft liegen lässt („dämpft“) und

„Fortschritten der Theerfarbenfabrikation“ (Berlin 1888 und 1891) abgedruckt und mit Commentaren versehen. Eine „Tabellarische Uebersicht d. künstl. org. Farbstoffe“ (Berlin 1891) haben G. Schultz u. P. Julius gegeben. — Ueber die Anwendung der organischen Farbstoffe vgl. besonders die folgenden Werke: Hummel-Knecht, Färberei u. Bleicherei d. Gespinnstfasern (Berlin 1891). Herzfeld, Das Färben u. Bleichen d. Textilfasern (Berlin 1889). Kertész, Die Anilinfarbstoffe (Braunschweig 1888). Lehne, Tabellar. Uebers. üb. d. künstl. org. Farbstoffe u. ihre Anwendung (Berlin 1893—1894). — Eine Uebersicht über Zusammensetzung, Gewinnung, Eigenschaften, Reactionen, Anwendung unter Beigabe von Stoffproben giebt Möhlau, Organische Farbstoffe (Dresden 1890). — Kein anderes Gebiet der Technik aber ist so sehr fortwährenden Neuerungen unterworfen, wie die Farbenindustrie; über die neuen Erscheinungen werden fortlaufende Berichte in der „chemischen Industrie“ von H. Erdmann (vgl. **1890**, 49, 71, 360, 387; **1891**, 169, 194, 395, 424, 449; **1892**, 128, 149, 371, 394; **1893**, 153, 171; **1894**, 6, 33, 288, 334), in der „Cöthener Chemiker-Zeitung“ von P. Friedländer (**1892**, 1799; **1893**, 1319, 1359, 1413, 1433; **1894**, 1183), im „Jahrbuch der Chemie“ von R. Meyer (**1891**, 394; **1892**, 418; **1893**, 413) gegeben.

derart mit dem entsprechenden Metallhydroxyd imprägnirt; die Färbung der so gebeizten Faser[1] beruht in diesem Falle auf der Bildung von unlöslichen Verbindungen der Metalloxyde mit dem Farbstoff, von sogenannten „Farblacken“, und die Art der erzielten Färbung wechselt mit der Natur des Metalloxyds (Alizarin giebt z. B. mit Thonerde rothe, mit Eisenoxyd violette, mit Chromoxyd granatbraune Färbung); man nennt die Farbstoffe, mit denen man derart verschiedene Färbungen ausführen kann, auch „polychromatische“.

Die in Wasser nicht löslichen Farbstoffe aus der Gruppe des Alizarins wendet man in Form einer Paste an, welche den Farbstoff als sehr fein vertheilten Niederschlag enthält (Näheres vgl. unter Alizarin).

In besonderen Fällen benutzt man ein Färbebad, welches nicht den Farbstoff selbst, sondern ein leicht wieder oxydirbares Reductionsprodukt desselben gelöst enthält. In solcher Weise erfolgt die Küpenfärberei mit Indigo (bezw. Indophenol); man verwandelt das unlösliche Indigblau durch Reduction in alkalilösliches Indigweiss, behandelt das Zeug mit einer so gewonnenen Lösung und entwickelt darauf die Färbung durch Oxydation an der Luft.

Bei solcher Art der Färbung wird der Farbstoff demnach auf der Faser erst wieder erzeugt. In dieser Beziehung ähnlich ist das Färben mit Anilinschwarz, wobei man die Faser mit einem Anilinsalz tränkt und durch Oxydationsmittel den Farbstoff daraus entwickelt. In neuerer Zeit ist von erheblicher Wichtigkeit die Bildung von Azofarbstoffen auf der Faser geworden: man erzeugt den Azokörper nicht für sich, sondern tränkt die Faser successive mit den einzelnen Componenten und lässt den Farbstoff derart erst beim Färbeprozess sich bilden (vgl. z. B. Paranitrophenylnitrosamin S. 282, ferner Primulin).

Gewebe mit ein- oder mehrfarbigen Mustern zu versehen, ist die Aufgabe des Zeugdrucks. Für das Drucken werden die Farbstoffe bezw. Beizen durch Zusatz von Gummi, Stärkekleister, Dextrin etc. verdickt und, nachdem sie so präparirt sind, in die Vertiefungen von gravirten Kupferwalzen eingetragen, von denen sie dann auf das Gewebe übertragen werden. Man bezeichnet als „Reservagen“ Stoffe, welche durch mechanische oder chemische Wirkung die Befestigung des Farbstoffs hindern; ein an gewissen Stellen mit „Reservage“ bedrucktes Zeug bleibt demnach beim Passiren durch ein Färbebad an diesen Stellen weiss. Umgekehrt bezweckt das Aufdrucken von „Enlevagen“ auf ein bereits im ganzen Stück gefärbtes Gewebe die Entfernung (Lösung oder Zerstörung) des Farbstoffs an den damit bedruckten Stellen.

Für den Werth eines Farbstoffs kommt nicht nur die Schönheit der Färbung, die sich mit ihm erzielen lässt, und seine Färbekraft in Betracht, sondern auch die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen äussere Einflüsse: die Echtheit. Färbungen, die durch Waschen mit Wasser allein nicht in ihrer Intensität leiden, nennt man „waschecht“;

[1] Zur Theorie der Beizenfärbung mit metallischen Beizen vgl. Liebermann, Ber. **26**, 1574 (1893).

vertragen sie auch Behandlung mit Seifenlösungen, so sind sie „seifenecht"; erweisen sie sich bei der Tuchfabrikation, wobei das Gewebe mit alkalischen Flüssigkeiten gestampft wird, beständig, so sind sie „walkecht". Von besonderer Wichtigkeit ist der Grad der „Lichtechtheit"[1]; absolut widerstandsfähig gegen das Sonnenlicht ist indessen fast kein organischer Farbstoff.

Ueber die Vorgänge, auf denen das „Färben" — d. h. also die Vereinigung der Faser mit dem Farbstoff bezw. mit Beizmittel und Farbstoff — beruht[2], ist man noch sehr im Unklaren. Man führt die Erscheinung einerseits auf die chemische Affinität gewisser Bestandtheile der Faser zu den Farbstoffen zurück („chemische Theorie des Färbens"), oder man fasst sie nur als Folge physikalischer Wirkungen, wie Oberflächenanziehung, auf („mechanische Theorie des Färbens").

Zu bestimmteren Anschauungen ist man bezüglich der Frage gekommen, durch welche Eigenthümlichkeiten der Constitution ein Körper den Charakter eines Farbstoffs erlangt. Die Erfahrung hat in dieser Beziehung Regelmässigkeiten ergeben, welche O. N. WITT[3] in dem Satz formulirte:

> „Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe".

Das Molecül muss also zunächst eine farbstoffgebende Gruppe — ein „Chromophor" — enthalten; solche Gruppen sind z. B. die Nitrogruppe $—NO_2$, die Azogruppe —N=N— und viele andere, deren Abkömmlinge später zu besprechen sein werden; durch ihr Vorhandensein wird der Körper ein „Chromogen", aber noch kein Farbstoff. Das Azobenzol z. B. — obwohl intensiv gefärbt — ist noch kein Farbstoff, ebensowenig das gleichfalls lebhaft gefärbte Bromazobenzol etc.; wenn nun aber in das Molecül des Azobenzols oder Nitrobenzols die salzbildende Amidgruppe eintritt, so entstehen Verbindungen — Amidoazobenzol, Nitranilin —, die auf der Faser befestigt werden können, die als Farbstoffe wirken. Ebenso wie die Amidgruppe wirkt auch die Hydroxylgruppe. Aber nicht jede salzbildende Gruppe übt diesen Einfluss aus; die Sulfosäuren und Carboxylderivate des Azobenzols besitzen kaum Färbevermögen, die Sulfo- und Carboxylgruppe verwandelt also das Chromogen nicht in einen Farbstoff. (WITT unterscheidet die Amid- und Hydroxylgruppe als „auxochrome" Gruppen von denjenigen salzbildenden Gruppen, welche die Farbstoffnatur nicht zu wecken vermögen.)

Eine wichtige allgemeine Eigenschaft zeigen alle gefärbten orga-

[1] Vgl. HUMMEL, Cöthener Chem. Ztg. **18**, 1353 (1894).
[2] Vgl. R. MEYER's Jahrbuch d. Chemie **1892**, S. 507; **1893**, S. 519.
[3] Ber. **9**, 522 (1876); **21**, 325 (1888).



nischen Körper bei der Reduction: sie gehen durch Reduction in farblose Verbindungen über[1]. In vielen Fällen erhält man farblose Reductionsprodukte, die durch Oxydation — zuweilen schon durch den Luftsauerstoff — wieder in die ursprünglichen Farbkörper übergehen; solche Körper bezeichnet man als die den Farbkörpern entsprechenden „Leukoverbindungen".

III. Hydrazoverbindungen.

Die Azoverbindungen gehen durch vorsichtige Reduction in Hydrazoverbindungen über, indem die doppelte Bindung der Stickstoffatome durch Wasserstoffzufuhr in einfache Bindung verwandelt wird:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 + H_2 = C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5.$$

Man führt die Reduction in der Regel durch Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium oder von Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung (vgl. S. 275 die Darstellungsvorschrift für Hydrazobenzol), zuweilen auch von Natriumamalgam aus.

Für die Darstellung symmetrisch constituirter Hydrazoverbindungen kann man auch direct von Nitroverbindungen ausgehen und diese durch Zinkstaub in alkalischer Lösung reduciren[2], wobei die Azoverbindungen als Zwischenprodukte entstehen, aber sogleich weiter reducirt werden:

$$2CH_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2 + 10H = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 4H_2O.$$

Dieses Verfahren ist von technischer Wichtigkeit; man bedient sich desselben bei der Gewinnung der Benzidinbasen (s. dort), welche die intermediäre Bildung der Hydrazokörper erfordert. Auch durch elektrolytische Reduction gehen Nitrokörper bei Gegenwart von Alkali in Hydrazokörper über[3].

Nitrirte, unsymmetrisch constituirte Hydrazoverbindungen sind durch Reaction zwischen Halogennitroderivaten und aromatischen Hydrazinen erhalten worden[4], z. B.:

$$NO_2{-}C_6H_2(NO_2)_2{-}Cl + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 = HCl + NO_2{-}C_6H_2(NO_2)_2{-}NH\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Die Hydrazoverbindungen sind farblose, meist gut krystallisirbare, in Wasser nicht, in Alkohol lösliche Verbindungen, welche sich an der

[1] GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. 1, 106 (1868).

[2] Vgl. z. B.: CALM u. HEUMANN, Ber. 13, 1181 (1880). — LIMPRICHT, Ber. 18, 1404 (1885). — NOELTING u. STRICKER, Ber. 21, 3139, 3142, 3143 (1888).

[3] HÄUSSERMANN, Cöthener Chem. Ztg. 17, 129, 209 (1893).

[4] Vgl. E. FISCHER, Ann. 190, 132 (1878); 253, 2 (1889). — WILLGERODT u. FERKO, J. pr. [2] 37, 345 (1888). — WILLGERODT u. HERMANN, J. pr. [2] 40, 252 (1889). — WILLGERODT u. ELLON, J. pr. [2] 44, 67 (1891).

Luft — namentlich im feuchten Zustand — leicht in Folge partieller Oxydation zur Azoverbindung färben. Sie lösen sich meist ziemlich schwer in Ligroïn, krystallisiren aber aus diesem Lösungsmittel sehr gut und halten sich, derart krystallisirt, an der Luft meist länger farblos, als wenn sie aus Alkohol krystallisirt sind. Sie besitzen weder sauren noch basischen Charakter, sofern sie nicht ausser der Hydrazogruppe in ihrem Molecüle andere, einen bestimmten Charakter bedingende Gruppen enthalten.

Da die Hydrazokörper durch Reduction aus den gefärbten Azokörpern entstehen, selbst farblos sind und durch Oxydation wieder sehr leicht — schon durch den Sauerstoff der Luft — in die gefärbten Azokörper übergehen, erscheinen sie als die den Azokörpern entsprechenden Leukoverbindungen (vgl. S. 271).

Durch energische Reduction werden die Hydrazokörper unter Bildung von primären Aminen gespalten, z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH{-}NH\cdot C_6H_5 + 2H = C_6H_5\cdot NH_2 + NH_2\cdot C_6H_5.$$

Diese weitergehende Reduction erleiden die Hydrazokörper in manchen Fällen besonders leicht im Moment des Entstehens aus Azokörpern, so dass es in solchen Fällen schwer ist, die Reduction der Azokörper auf der Stufe der Hydrazoverbindungen festzuhalten.

Eine gleichzeitige Oxydation und Reduction erfolgt unter der Einwirkung höherer Temperaturen. Die Hydrazokörper sind nämlich nicht unzersetzt destillirbar, zersetzen sich vielmehr bei stärkerem Erhitzen derart, dass ein Theil zum Azokörper oxydirt wird und dadurch den Wasserstoff liefert, um einen anderen Theil zu spalten[1], z. B.:

$$2C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_5 + 2C_6H_5\cdot NH_2.$$

Eine Spaltung an der Stickstoffbindung erleiden symmetrisch constituirte Hydrazokörper auch beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150—160°; es entstehen die der Spaltungsbase entsprechenden Sulfoharnstoffe[2], z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + CS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 + S.$$

Die Wasserstoffatome der Hydrazogruppe —NH—NH— erweisen sich in manchen Reactionen als austauschbar. So wirkt Essigsäureanhydrid acetylirend[3] ein:

$$C_6H_5\cdot NH{-}NH\cdot C_6H_5 + 2(CH_3\cdot CO)_2O = \begin{array}{ccc} C_6H_5\cdot N & {-\!\!-\!\!-} & N\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ CO\cdot CH_3 & & CO\cdot CH_3 \end{array} + 2CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

---

[1] Vgl. z. B.: Melms, Ber. **3**, 554 (1870). — Lermontow, Ber. **5**, 235 (1872). — Stern, Ber. **17**, 380 (1884).

[2] Hugershoff, Ueber d. Einwirkung v. Schwefelkohlenstoff auf einige Hydrazoverbindungen etc. (Inaug.-Diss. Heidelberg 1894).

[3] Schmidt u. Schultz, Ann. **207**, 327 (1881). — Stern, Ber. **17**, 380 (1884).

Phenylisocyanat[1] und Phenylsenföl[2] — letzteres schwerer — addiren sich zu Hydrazokörpern unter Bildung von Harnstoffderivaten:

$$C_6H_5\cdot NH—NH\cdot C_6H_5 + CS{:}N\cdot C_6H_5 = CS\begin{matrix} \diagup N\cdot C_6H_5 \text{—} NH\cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Carbonylverbindungen treten mit Hydrazobenzol beim Erwärmen in Reaction[3]. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazobenzol[4] in alkoholischer Lösung bei sehr niederer Temperatur entsteht eine gelbe krystallinische Substanz, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufbewahren lässt, daher nicht analysirt werden konnte, beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und Azobenzol zerfällt und höchstwahrscheinlich ein Nitrosoderivat des Hydrazobenzols [$C_6H_5\cdot N(NO)—N(NO)\cdot C_6H_5$ oder wahrscheinlicher[5] $C_6H_5\cdot N(NO)—NH\cdot C_6H_5$] ist.

Unter den Umwandlungen der Hydrazokörper besitzen ein besonderes theoretisches und praktisches Interesse diejenigen Processe, welche aus den Hydrazokörpern gleich zusammengesetzte Basen durch Umlagerung entstehen lassen. Das Hydrazobenzol erleidet unter der Einwirkung von Mineralsäuren Umlagerung in folgendem Sinne:

$$\begin{matrix} NH—C_6H_4\cdot H \\ | \\ NH—C_6H_4\cdot H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NH_2—C_6H_4 \\ | \\ NH_2—C_6H_4 \end{matrix};$$

es entstehen zwei stellungsisomere Diamidodiphenyle:

$NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$ (Benzidin) und $NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$ (mit NH_2 in Orthostellung, Diphenylin),

Benzidin

Diphenylin

unter ihnen das Benzidin in weitaus vorherrschender Menge; man verdankt die Kenntniss dieses Vorgangs den Untersuchungen von Zinin[6], A. W. Hofmann[7], Fittig[8] und G. Schultz[9].

Analog dem Hydrazobenzol verhält sich eine grössere Zahl von Homologen und anderen Substitutionsprodukten desselben, welche die beiden Parastellungen zur Hydrazogruppe nicht besetzt enthalten; sie liefern durch Umlagerung „Diphenylbasen“ und zwar besonders solche,

---

[1] H. Goldschmidt u. Rosell, Ber. **23**, 490 (1890).

[2] W. Marckwald, Ber. **25**, 3115 (1892).

[3] Vgl.: v. Perger, Monatsh. **7**, 191 (1886). — A. Müller, Ber. **19**, 1771 (1886). — Cornelius u. Homolka, Ber. **19**, 2239 (1886). — Cornelius, Ber. **20c**, 491 (1887).

[4] Baeyer, Ber. **2**, 683 (1869).

[5] E. Fischer, Ann. **190**, 181 Anm. (1877).

[6] J. pr. **36**, 93 (1845).

[7] Jb. **1863**, 424.

[8] Ann. **124**, 280 (1862).

[9] Ann. **174**, 226 (1874); **207**, 311 (1881).

welche die Amidgruppen in analoger Stellung enthalten, wie das Benzidin — „Benzidinbasen" (Näheres vgl. unter den Derivaten des Diphenyls). Man bezeichnet diese Umlagerungsart als „Diphenylumlagerung" und, soweit sie zu Benzidinbasen führt, specieller noch als „Benzidinumlagerung". Die Benzidinumlagerung ist, wie später noch hervortreten wird, ein für die Farbentechnik höchst wichtiger Process.

Die Benzidinumlagerung kann selbstverständlich nicht eintreten, wenn von den Parastellungen zur Hydrazogruppe eine oder beide besetzt sind. Der Verlauf der Umlagerung wird dann wesentlich durch die Natur der Parasubstituenten bestimmt[1].

In einigen Fällen tritt auch dann die Diphenylumlagerung als Hauptreaction ein, führt indess natürlich zu Diphenylbasen, welche die Amidgruppen nicht in der Benzidinstellung enthalten (vgl. S. 276 Benzolhydrazo-dimethylanilin).

In gewissen Fällen aber tritt eine andere Art der Umlagerung als Hauptreaction bezw. ausschliesslich ein, welche erst neuerdings durch Untersuchungen von P. Jacobson[2], Täuber[3] und von O. N. Witt[4] bekannt geworden ist und zu Derivaten des Ortho- bezw. Paraamidodiphenylamins führt (vgl. S. 236 ff.); sie kann als halbe „Benzidinumlagerung" aufgefasst werden:

$$\begin{array}{l} NH-C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ NH-C_6H_4\cdot H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH-C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ NH_2\cdot C_6H_4 \end{array}$$

und wird demgemäss „Semidinumlagerung" und, je nachdem sie Derivate des Ortho- oder Paraamidodiphenylamins entstehen lässt, specieller „Orthosemidin-" oder „Parasemidinumlagerung" genannt (Beispiele vgl. S. 236—237; Weiteres vgl. ferner bei Azophenoläthern und Hydrazophenoläthern). Bei einfach parasubstituirten Hydrazoverbindungen können beide Arten der Semidinumlagerung zugleich, bei zweifach parasubstituirten kann natürlich nur die Orthosemidinumlagerung eintreten. Auch das Hydrazobenzol selbst erleidet unter gewissen Bedingungen zum geringen Theil die Orthosemidinumlagerung, indem es — mit Salzsäuregas in Benzollösung behandelt — eine kleine Menge Orthoamidodiphenylamin liefert[5].

Die Umlagerung in basische Verbindungen erfolgt beim Hydrazobenzol selbst und manchen anderen Hydrazoverbindungen sehr leicht

---

[1] Vgl. P. Jacobson, Ber. **26**, 703 (1893).

[2] P. Jacobson u. W. Fischer, Ber. **25**, 992 (1892). — P. Jacobson, Fertsch u. W. Fischer, Ber. **26**, 681 (1893). — P. Jacobson, Henrich u. J. Klein, ebenda, 688. — P. Jacobson, ebenda, 699. — P. Jacobson u. P. Piepenbrink, Ber. **27**, 2700 (1894).

[3] Ber. **25**, 1019 (1892).

[4] O. N. Witt u. Ch. Schmidt, Ber. **25**, 1013 (1892). — O. N. Witt u. v. Helmolt, Ber. **27**, 2351 (1894). — O. N. Witt u. Buntrock, Ber. **27**, 2358 (1894).

[5] Noelting u. A. Meyer, Cöthener Chem. Ztg. **18**, 1095 (1894).

und glatt durch Einwirkung von Mineralsäuren (vgl. bei Benzidin die Darstellungsvorschrift). Dieses Verfahren ist indess nicht immer anwendbar; so erleiden zweifach parasubstituirte Hydrazoverbindungen beim Kochen mit Mineralsäuren sehr glatt die oben für die Einwirkung höherer Temperaturen schon besprochene Zersetzung in Azoverbindungen und Spaltungsbasen[1] durch gleichzeitige Oxydation und Reduction (vgl. S. 272). In solchen Fällen lässt sich die Umlagerung aber meist durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die alkoholische Lösung in der Kälte bewirken[2], wobei ein Theil der Hydrazoverbindung durch Reduction gespalten, ein anderer Theil umgelagert wird. Meist ist es zweckmässig, zur Gewinnung der Umlagerungsbasen direct von den Azoverbindungen auszugehen, die man mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt[3]: inmitten des sauren Reactionsgemisches lagert sich die Hydrazoverbindung im Moment des Entstehens um; auch bei solcher Arbeitsweise erhält man ausser Umlagerungsbasen stets Spaltungsbasen, zuweilen auch ausschliesslich letztere (vgl. S. 255); eine Einschränkung der Spaltung zu Gunsten der Umlagerung lässt sich zuweilen bewirken, wenn man den Azokörper in alkoholischer Lösung zunächst mit Zinnchlorür ohne Zusatz von Salzsäure bis zur Entfärbung reducirt und darauf erst Salzsäure zur Umlagerung des entstandenen Hydrazokörpers zusetzt[4].

Das Hydrazobenzol erleidet Umlagerung zu Benzidinderivaten auch beim Erwärmen mit Ameisensäure, Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid, Benzaldehyd und Chlorzink etc.[5]

Hydrazobenzol[6] ist zuerst von A. W. Hofmann erhalten, bildet farblose Blättchen, schmilzt bei 126°, ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Schmelzpunkte der Homologen des Hydrazobenzols vgl. in der letzten Columne der Tabelle Nr. 54 auf S. 257.

Darstellung von Hydrazobenzol aus Azobenzol: 10 g Azobenzol werden in 100 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Aetznatron in 6 g Wasser versetzt; in dieses unter Rückfluss siedende Gemisch trägt man allmählich Zinkstaub (etwa 15 g) bis zur Entfärbung ein, filtrirt dann die heisse farblose Lösung, versetzt sie noch heiss mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung und lässt das Hydrazobenzol auskrystallisiren, das man zweckmässig darauf aus Ligroïn umkrystallisirt.

---

[1] Vgl.: Melms, Ber. **3**, 554 (1870). — Calm u. Heumann, Ber. **13**, 1180 (1880). — G. Schultz, Ann. **207**, 315 (1881).

[2] Vgl. Täuber, Ber. **25**, 1022 (1892).

[3] Vgl.: Schmidt u. Schultz, Ann. **207**, 330 (1881). — G. Schultz, Ber. **17**, 464, 465, 467, 472 (1884). — P. Jacobson u. W. Fischer, Ber. **25**, 994 (1892). — O. N. Witt u. Schmidt, ebenda, 1013.

[4] Vgl. O. N. Witt u. v. Helmolt, Ber. **27**, 2352 (1894). — O. N. Witt u. Buntrock, ebenda, 2360.

[5] Stern, Ber. **17**, 379 (1884). — Bandrowski, Ber. **17**, 1181 (1884). — Clève, Bull. **45**, 188 (1886).

[6] A. W. Hofmann, Jb. **1863**, 424. — Alexejew, Ztschr. Chem. **1867**, 34; **1868**, 497.

Das dem Amidoazobenzol entsprechende **Amidohydrazobenzol** ist nicht bekannt; auch ist es noch nicht gelungen, Umlagerungsprodukte desselben durch saure Reduction von Amidoazobenzol zu gewinnen. Reducirt man Benzol-azo-dimethylanilin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man als Umlagerungsprodukt des an sich nicht isolirten **Benzol-hydrazo-dimethylanilins** ein Dimethyl-triamidodiphenyl:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-NH-C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{NH_2} \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{array}$$

— also eine Diphenylbase[1]. Dagegen liefert das p-Toluol-azo-dimethylanilin — analog behandelt — durch Umlagerung des **Paratoluol-hydrazo-dimethylanilins** ein Orthosemidin[2]:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-NH-C_6H_4-CH_3 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-C_6H_3(NH_2)-CH_3.$$

— Das **Acetylamidohydrazobenzol**[1,3] ist auch in Substanz isolirt, schmilzt bei 146°, giebt beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure eine intensiv dunkelblaue Färbung und liefert bei der Umlagerung mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Parasemidin:

$$CH_3\cdot CO\cdot NH-C_6H_4-NH\cdot NH-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$CH_3\cdot CO\cdot NH-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2.$$

Symmetrisch constituirte **Diamidohydrazobenzole**[4] $NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ sind durch Reduction von Nitranilin bezw. Dinitroazobenzol erhalten worden.

---

[1] Kunz, Ueb. d. Umlag.-Prod. d. Acetylamido-hydrazobenzols u. Dimethylamidohydrazobenzols etc. (Inaug.-Diss., Heidelberg 1893). — Vgl. P. Jacobson, Ber. **26**, 704 (1893).

[2] Boyd, Journ. Soc. **65**, 879 (1894).

[3] G. Schultz, Ber. **17**, 463 (1884).

[4] Gerhardt u. Laurent, Ann. **75**, 74 (1850). — Haarhaus, Ann. **135**, 162 (1864). — Lermontow, Ber. **5**, 231 (1872). — Graeff, Ann. **229**, 340 (1885). — Gebek, Ann. **251**, 193 (1888).

Zwanzigstes Kapitel.

Diazokörper und Hydrazine, sowie ihre Abkömmlinge.

Nach Kenntnissnahme der Verbindungen, in deren Molecülen ein Complex von zwei an einander gebundenen Stickstoffatomen beiderseits in einen aromatischen Kern eingreift, seien nunmehr diejenigen Körperklassen besprochen, deren Glieder solche Complexe nur „einerseits aromatisch gebunden“ enthalten. Sehen wir von den schon behandelten Nitrosaminen und Nitroaminen ab, so können wir noch drei Klassen dieser Art unterscheiden.

1. Als aromatische Diazokörper bezeichnet man Verbindungen, welche die Gruppe:

$$-N{=}N-$$

einerseits an einen aromatischen Rest, andererseits — nicht durch Vermittelung von Kohlenstoff — an irgend ein Radical gebunden enthalten, z. B.:

$$C_6H_5-N{=}N-Cl,\quad C_6H_5-N{=}N-NO_3,\quad C_6H_5-N{=}N-OK \text{ etc.}$$

2. Als aromatische Hydrazine fasst man die Verbindungen zusammen, welche man vom Diamid:

$$H_2N-NH_2$$

durch unsymmetrische Substitution mittelst aromatischer Radicale ableiten kann, z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2,\quad (C_6H_5)_2N\cdot NH_2,\quad (C_6H_5)(CH_3)N\cdot NH_2 \text{ etc.}$$

3. Wenn man die Glieder der ersten oder zweiten Gruppe auf gewisse aliphatische Verbindungen (bezw. aromatische Verbindungen mit aliphatischen Seitenketten) einwirken lässt, erhält man Verbindungen, die man früher als „gemischte, fett-aromatische Azoverbindungen“ und als „Hydrazone“ von einander unterschied, indem man in ihren Molecülen je nach der Bildungsweise einen der beiden Complexe:

$$R-N{=}N-C^*\!\!<\qquad \text{oder}\qquad R-NH-N{=}C^*\!\!<$$

(R ein aromatischer Rest, C* ein einem aliphatischen Rest angehörendes Kohlenstoffatom) annahm. Aus Gründen, die später erläutert werden, ist es heute geboten, diese Verbindungen zu einer Gruppe zusammenzufassen.

I. Diazokörper.

Die Gruppe der aromatischen Diazokörper hat durch die überraschenden Eigenschaften, die man an ihren Gliedern beobachtete, der wissenschaftlichen Bearbeitung in ergiebigster Weise Stoff geboten. In-

folge einer geradezu unvergleichlichen Reactionsfähigkeit haben aber andererseits die ihr angehörenden Verbindungen auch eine hervorragende praktische Bedeutung erlangt; sie sind als Durchgangsstufen bei den Reactionen sowohl, die man im kleinen Laboratoriumsmassstab für wissenschaftliche Untersuchungen ausführt, wie auch bei den mit gewaltigen Mengen angestellten Operationen der Technik zu ganz unentbehrlichen Hülfsmitteln des heutigen Chemikers geworden. Trotz solcher vielseitigen Anwendung sieht man indessen diese sonderbaren Körper als solche nur in seltenen Fällen; meist hütet man sich davor, sie in reinem Zustand abzuscheiden, da die Zersetzlichkeit bei den reinen, trockenen Verbindungen sich häufig bis zu enormer Explosivität steigert; man erzeugt sie daher gewöhnlich nur in wässeriger Lösung, um sie alsbald wieder zu zersetzen und derart dem gewünschten Zweck nutzbar zu machen.

Es bedurfte der schärfsten Beobachtung, damit die Entstehung solcher Verbindungen, die — kaum gebildet — wieder zerfallen, überhaupt bemerkt wurde, einer vollendeten Experimentirkunst, damit die Bedingungen ermittelt wurden, unter denen sie ohne Zersetzung erhalten und isolirt werden können, endlich der grössten Besonnenheit und Unerschrockenheit zur Ueberwindung der Schwierigkeiten und Gefahren, welche die eingehende wissenschaftliche Bearbeitung von derart explosiven Substanzen mit sich bringt. Die Untersuchungen[1] „über eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist“, durch welche Peter Griess[2] in den Jahren 1858—1866 das Gebiet der Diazokörper erschloss, werden daher mit Recht allgemein als Meisterwerke der experimentell-chemischen Forschung bewundert.

Die Wege, welche Peter Griess gewiesen hatte, wurden bald mehr und mehr betreten und durch die Arbeit zahlreicher geschickter Experimentatoren immer bequemer gangbar gemacht, je mehr man die Vortheile erkannte, welche Wissenschaft und Industrie aus den „Diazoreactionen“ ziehen konnte. So ist das „Diazotiren“ eine der gewöhnlichsten chemischen Operationen geworden, in deren Technik heute jeder Anfänger im organisch-chemischen Laboratorium eingeführt wird.

Bildung der Diazoverbindungen (Diazotirung).

Man erzeugt die Diazokörper zunächst stets in Form ihrer Säuresalze, wie:

$$C_6H_5-N\equiv N-Cl, \quad C_6H_5-N\equiv N-NO_3,$$

[1] Ann. **113**, 201 (1860); **117**, 1 (1861); **121**, 257 (1862); **137**, 39 (1866).

[2] Ein Nekrolog auf P. Griess (von A. W. v. Hofmann, E. Fischer u. H. Caro) in den Ber. **24c**, 1007 ff. (1891) würdigt die Bedeutung der Griess'schen Arbeiten für Wissenschaft und Industrie.

indem man salpetrige Säure auf das Salz eines aromatischen Amins einwirken lässt:

$$C_6H_5\cdot NH_2.HCl + NO\cdot OH = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot Cl + 2H_2O.$$

Dieser Vorgang, welcher — empirisch betrachtet — darin besteht, dass drei Wasserstoffatome des Aminsalzes durch ein Stickstoffatom ersetzt werden, bezeichnet man als die „Diazotirung" des Amins[1]. Während Griess durch Einleiten von gasförmig entwickelter, salpetriger Säure diazotirte (vgl. S. 281 die Darstellung von Diazobenzolnitrat), ist man später für solche Fälle, wo es sich nur um die Herstellung einer Diazolösung handelt, allgemein zu einem einfachen Verfahren übergegangen, welches zuerst von V. Meyer u. Ambühl[2] veröffentlicht wurde und auf der Anwendung nascirender salpetriger Säure beruht; dies Verfahren besteht darin, dass man in Gegenwart des Aminsalzes eine Lösung von Natriumnitrit ansäuert (vgl. S. 281 die Darstellung einer Lösung von Diazobenzolchlorid). In fester Form lassen sich Diazosalze häufig bequem darstellen, indem man auf die alkoholische saure Lösung des Aminsalzes Amylnitrit einwirken lässt[3].

Nur in Ausnahmefällen aber handelt es sich um die Darstellung fester Diazosalze, bei welcher man stets die grösste Vorsicht walten lassen muss, da viele Diazokörper ausserordentlich explosiv sind. Wenn man die Diazoverbindungen als Zwischenprodukte benutzt, genügt es fast stets, eine wässerige Lösung durch Zufliessenlassen einer Natriumnitritlösung zu einer Lösung des Aminsalzes zu bereiten, welche mit einer ausreichenden Menge freier Säure versetzt ist, um die salpetrige Säure des Nitrits in Freiheit zu setzen. Derartige, durchaus gefahrlose Reactionen gehören zu den häufigsten Operationen in den chemischen Laboratorien sowohl, wie in den Werkstätten der Farbenfabriken; ihr einfachstes Beispiel findet in der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot NH_2.HCl + \underbrace{HCl + NaNO_2}_{HNO_2 + NaCl} = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot Cl + NaCl + 2H_2O$$

seinen Ausdruck.

Für die Ausführung dieses gewöhnlichen Diazotirungsprocesses ist es von grosser Wichtigkeit, eine der angewendeten Aminmenge möglichst genau äquivalente Nitritmenge zuzusetzen; das technische Natriumnitrit ist gegenwärtig annähernd rein (etwa 95—98-procentig); man kann seinen Gehalt an salpetriger Säure vor der Benutzung titrimetrisch bestimmen oder man kann bei der Diazotirung selbst den Verlauf der Reaction durch Tüpfelproben auf Jodkaliumstärkepapier,

[1] Ueber einen Fall, in welchem die Ueberführung eines Amins in die Diazoverbindung nicht gelang, vgl. Schlieper, Ber. **26**, 2471 (1893). [2] Ber. **8**, 1073 (1875).

[3] E. Knoevenagel, Ber. **23**, 2994 (1890). — Vgl. auch Hausser u. Muller, Bull. [3] **9**, 353 (1893). — Nach Bamberger (Privatmittheilung) sind die nach dieser Methode (vgl. die Vorschrift für Diazobenzolchlorid, S. 281) direct erhaltenen Dtazosalze meist durch geringe Mengen des betr. Aminsalzes verunreinigt.

das bei dem geringsten Ueberschuss von salpetriger Säure blau gefärbt wird, verfolgen; gewöhnlich aber trifft man die Menge genau genug, wenn man bei der stöchiometrischen Berechnung der anzuwendenden Nitritmenge für das Moleculargewicht des Natriumnitrits anstatt der richtigen Zahl 69 die Zahl 72 benutzt. — Auch die Wahl der Säuremenge ist für den normalen Verlauf des Diazotirungsprocesses von Bedeutung; die nach obiger Gleichung theoretisch erforderliche Säuremenge (2 Aequivalente Säure auf eine Amidgruppe) ist praktisch meist nicht ausreichend; bei den gewöhnlichen Diazotirungen des Anilins und seiner Homologen benutzt man in der Regel $2^1/_2$ Aequivalente statt 2 Aequivalente; in manchen anderen Fällen aber ist auch ein grösserer Säureüberschuss erforderlich. — Ein dritter wesentlicher Punkt beim Diazotiren ist die Beachtung der Temperatur. Die Zersetzlichkeit vieler Diazokörper macht die Vermeidung irgend beträchtlicher Temperaturerhöhung unbedingt erforderlich; man kühlt daher gewöhnlich die saure Lösung des Amins vor dem Nitritzusatz auf eine Temperatur von etwa 5° ab — wenn es nicht auf die Einhaltung einer gewissen Concentration ankommt, am bequemsten durch Einwerfen von Eisstücken —, sorgt dann während des Nitritzusatzes durch fortwährende Eiskühlung dafür, dass die Temperatur nicht über etwa 10° steigt, und verwendet die auch nach dem Nitritzusatz stets weiter kalt gehaltene Diazolösung möglichst bald — nach etwa 15—20 Minuten. In anderen Fällen dagegen ist es erforderlich, die Diazotirung ohne Kühlung bei gewöhnlicher oder gar bei wenig erhöhter Temperatur vorzunehmen und das Gemisch zur Beendigung der Diazotirung einige Zeit stehen zu lassen. Denn während der Vorgang bei manchen Aminen so momentan und glatt von Statten geht, dass man ihn zu einer Titrirung des Amins benutzen kann, erfordert er in anderen Fällen längere Zeit[1]. Aminsalze, welche in angesäuertem Wasser schwer löslich sind, kann man meist in suspendirter, natürlich möglichst fein vertheilter Form diazotiren; da die Diazosalze stets weit löslicher sind, als die entsprechenden Aminsalze, so erfolgt durch den Nitritzusatz gewöhnlich Bildung einer klaren Diazolösung. Amine, welche nur schwach basisch sind und daher keine wasserbeständigen Salze bilden, erfordern häufig besondere Modificationen des gewöhnlichen Diazotirungsprocesses (vgl. z. B. S. 281 die Diazotirung des Amidoazobenzols).

Als theoretisch interessant sei hervorgehoben, dass man zuweilen ein Amin durch die Diazoverbindung eines anderen Amins diazotiren kann[2]; so verläuft z. B. die Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure (diazotirter Sulfanilsäure) auf salzsaures p-Toluidin ausschliesslich im Sinn der Gleichung:

$$\underbrace{SO_3\cdot C_6H_4\cdot N:N}_{} + CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2.HCl = HSO_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot Cl$$

[1] Vgl. Nietzki, Ber. **17**, 1350 Anm. (1884).

[2] Vgl. Griess, Ber. **15**, 2184, 2189—2190, 2195 (1882).

Aus dem Umstand, dass primäre Amine bei der Behandlung mit salpetriger Säure unter Ausschluss von Wasser und Mineralsäure (in trockenem Aether oder in einem Gemisch von Essigester und Aether gelöst) zum Theil in die Nitrosamine (Isodiazokörper, vgl. S. 297) übergehen, welche durch wässerige Mineralsäuren äusserst leicht in Diazoverbindungen umgelagert werden, schliesst BAMBERGER[1] neuerdings, dass der gewöhnliche Diazotirungsprocess in wässerig saurer Lösung zwei Phasen durchläuft; zunächst würde das primäre Amin — analog den secundären Aminen (vgl. S. 182) — in ein Nitrosamin verwandelt, letzteres darauf sogleich umgelagert, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH{-}NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot N{=}N{-}OH.$$

Darstellung einer Diazobenzolchloridlösung: 9·3 g Anilin ($^1/_{10}$ Gramm-Aequivalent) werden in ca. 100 ccm einer verdünnten Salzsäure gelöst, welche 9·2 g Chlorwasserstoff enthält; zu dieser durch schwimmendes Eis auf 5—10° gehaltenen Lösung lässt man eine concentrirte wässerige Lösung von 7·2 g käuflichem Natriumnitrit unter gutem Umrühren zufliessen.

Darstellung von festem Diazobenzolnitrat nach GRIESS: Salpetersaures Anilin (nicht mehr als etwa 5 g) wird mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei zerrieben, in welchen man nun unter sorgfältiger äusserer Eiskühlung salpetrige Dämpfe — aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt — in langsamem Strom einleitet, bis klare Lösung erfolgt ist; die so entstandene Lösung giesst man in das dreifache Volum absoluten Alkohol und bewirkt darauf durch Zusatz von Aether die Abscheidung des krystallisirten salpetersauren Diazobenzols, das abgesogen, mit Aether gewaschen und vor dem Trockenwerden wieder zum Zweck irgend welcher Benutzung in Wasser gelöst wird. Grössere Mengen, als etwa 0·1—0·2 g, darf man der ausserordentlichen Explosivität wegen nicht trocken werden lassen.

Darstellung von festem Diazobenzolchlorid nach KNOEVENAGEL: Eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von salzsaurem Anilin, welche durch Hinzufügen von wenig Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert ist, wird auf +5° abgekühlt und mit der berechneten Menge Amylnitrit portionsweise unter fortwährender Kühlung versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Diazochlorid krystallinisch aus; man saugt es ab und wäscht mit wenig Alkohol, dann mit Aether aus. Auch das Diazobenzolchlorid ist in trockenem Zustand nur mit grösster Vorsicht zu handhaben.

Diazotirung von Amidoazobenzol: Man verreibt freies Amidoazobenzol mit Wasser zu einem dünnen Brei, in den man die äquivalente Menge Natriumnitrit einrührt und kühlt durch Zusatz von wenig Eis etwas ab; fügt man nun auf einmal eine $2^1/_2$ Mol. HCl enthaltende Menge wässeriger Salzsäure hinzu, so erhält man eine klare Lösung des Benzolazo-diazobenzolchlorids $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot Cl$.

Andere Bildungsweisen der Diazokörper ausser der directen Diazotirung haben nur ein theoretisches Interesse. Erwähnt sei, dass sich Diazobenzolnitrat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diazoamidobenzol in ätherischer Lösung bildet[2], und dass Hydrazine unter gewissen Bedingungen (vgl. auch S. 307) eine Oxydation zu Diazokörpern

[1] Ber. 27, 1948 (1894).

[2] GRIESS, Ann. 137, 42 (1866); vgl. auch ebenda S. 48—49.



erleiden[1], z. B. bei der Einwirkung von Brom in stark salzsaurer Lösung neben den Bromderivaten der Hydrazine, solche der entsprechenden Diazokörper liefern (es entsteht z. B. $Br \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot Cl$ aus $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2.HCl$).

Die Bildung von Diazokörpern durch Verseifung von Nitrosaniliden ist schon S. 190 erwähnt, gleichfalls S. 182 die Umlagerung von Nitrosaminen zu Diazokörpern durch Mineralsäuren. Der letztere Vorgang hat für den Fall des p-Nitrophenylnitrosamins (S. 216) auch praktische Bedeutung; das in den Handel gelangende p-Nitrophenylnitrosaminnatrium („Nitrosaminsalz“) wird für Färbereizwecke durch Lösen in Wasser und Ansäuern in eine p-Nitrodiazobenzollösung verwandelt, welche nun zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet wird[2] (vgl. S. 269).

Eigenschaften der Diazokörper.

Es ist schon mehrfach im vorigen Abschnitt darauf hingewiesen, dass man nur in seltenen Fällen genöthigt ist, Diazokörper als solche zu isoliren, meist dagegen mit der Herstellung von Diazolösungen auskommt. So erklärt es sich, dass über die Eigenschaften der einzelnen Diazokörper nur verhältnissmässig wenige Angaben in der Literatur sich finden, trotzdem wohl fast jedes aromatische Amin, das überhaupt einmal beschrieben worden ist, gelegentlich auch diazotirt wurde.

Gleichwohl besitzen wir in den hauptsächlich von Griess herrührenden, von späteren Autoren gelegentlich ergänzten Angaben über die einfachsten Diazokörper — die durch Diazotirung des Anilins gewinnbaren **Diazobenzol**-Verbindungen — ein Material, welches uns von den Eigenschaften dieser interessanten Körpergruppe ein scharfes Bild entwirft. Die Verbindungen lassen sich am einfachsten formuliren, wenn man in ihren Molecülen den einwerthigen Benzolazorest:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}$$

(bezw. analoge Reste $CH_3 \cdot C_6H_4{-}N{=}N{-}$ etc.) an Radicale verschiedener Art gebunden annimmt. Die Berechtigung dieser Auffassung wird weiter unten dargethan werden (S. 299 ff.).

Man erhält die **Mineralsäuresalze des Diazobenzols**[3], in deren Molecülen jener Rest an Säureradicale gebunden angenommen wird:

$$C_6H_5{-}N{=}N \cdot Cl, \quad C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot NO_3 \text{ etc.},$$

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 97 (1877). — L. Michaelis, Ber. **26**, 2190 (1893). — Vgl. auch: A. Michaelis, Ber. **22**, 2229 (1889). — Klieeisen, Ber. **27**, 2549 (1894). — Vaubel, J. pr. [2] **49**, 541 (1894).

[2] Vgl.: Erdmann, Chem. Industrie **17**, 291 (1894). — Friedländer, Cöthener Chem. Ztg. **18**, 1186 (1894).

[3] P. Griess, Ann. **137**, 41 ff. (1866). — Griess u. Caro, Jb. **1867**, 915. — Knoevenagel, Ber. **23**, 2994 (1890).

direct durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Salze des Anilins (vgl. S. 278—281). Es sind dies farblose, gut krystallisirende Verbindungen von durchaus salzartigem Charakter, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Aether fast unlöslich; ihre wässerige Lösung reagirt neutral[1]. In festem trockenen Zustand explodiren sie beim Erhitzen, theilweise auch durch Schlag äusserst heftig; namentlich das Diazobenzolnitrat ist durch eine ganz enorme Explosivität ausgezeichnet, es verpufft schon bei gelindem Erhitzen weit heftiger, als selbst Knallquecksilber oder Jodstickstoff; viel weniger explosiv ist das Diazobenzolsulfat. Analysirt sind von diesen Salzen das Chlorid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$, Bromid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br$, Nitrat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$ (durch Bestimmung des beim Kochen mit Wasser entwickelten „Diazo"-Stickstoffs, vgl. unten) und Sulfat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_4H$. Der salzartige Charakter dieser Diazokörper kommt auch in dem kryoskopischen Verhalten[2] ihrer verdünnten wässerigen Lösungen zum Ausdruck; berechnet man aus der Gefrierpunktserniedrigung das Moleculargewicht (vgl. Bd. I, S. 33 ff.), so findet man beim Diazobenzolchlorid z. B. etwa die Hälfte des der Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ entsprechenden Werthes; dieser Umstand deutet auf eine nahezu vollständige elektrolytische Dissociation in Ionen $C_6H_5—\overset{+}{N_2}—$ und $\overset{-}{Cl}—$, wie sie heute in analoger Weise für die anorganischen Salze, Chlornatrium etc., angenommen wird. Im Verein mit der Neutralität der Salze zeigt dieses Verhalten, dass der Benzolazorest $C_6H_5—N{\equiv}N—$ im salzartig gebundenen Zustand sehr stark basischen Charakter besitzt. — Beim Durchschütteln einer wässerigen Diazobenzolchloridlösung mit Benzol, Nitrobenzol, Chloroform etc. wird von diesen Lösungsmitteln keine Spur Diazobenzol aufgenommen, dagegen wird das Diazobenzol leicht durch Phenol[3] ausgeschüttelt, wobei sich das Phenol intensiv braun — vielleicht unter Bildung des Diazobenzolphenylesters $C_6H_5—N{\equiv}N—O \cdot C_6H_5$ — färbt. Die wässerigen Lösungen der Diazosalze sind meist nur in der Kälte einige Zeit beständig[4], beim Erwärmen zersetzen sie sich unter Stickstoffentwickelung, z. B.:

$$C_6H_5—N{\equiv}N \cdot Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + HCl + N_2$$

— eine Reaction, welche auch zur quantitativen Bestimmung des „Diazostickstoffs" benutzt werden kann.

---

[1] Die entgegenstehende Angabe von Griess (Ann. **137**, 49), dass Diazosalze stark sauer reagiren, ist nach gefl. Privatmittheilung von Bamberger unrichtig. Selbst Diazonitrate, welche im Kerne negative Substituenten enthalten, wie $Br \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$, reagiren nach Bamberger's Beobachtungen neutral.

[2] H. Goldschmidt, Ber. **23**, 3220 (1890).

[3] R. Hirsch, Ber. **23**, 3707 (1890).

[4] Vgl. R. Hirsch, Ber. **24**, 324 (1891). — Eine weit grössere Beständigkeit, als die Diazobenzolsalze, besitzen die durch stark negative Radicale substituirten Diazosalze, wie $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot Cl$ (Privatmittheilung von Bamberger).

Durch Eingiessen der Lösung eines Diazobenzolsalzes in Cyankaliumlösung erhält man ein krystallinisches, leicht zersetzliches Cyanid[1] $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot CN + HCN$.

Erwähnenswerth sind ferner einige gut charakterisirte Doppelsalze[2] des Diazobenzols — das in Wasser sehr schwer lösliche Platindoppelchlorid $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl)_2PtCl_4$ (gelbe Prismen), das aus warmem Alkohol in goldglänzenden Blättchen krystallisirende Golddoppelchlorid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl.AuCl_3$ und das Zinndoppelchlorid $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl)_2SnCl_4$ (weisse, undeutliche Blättchen).

Leicht in fester Form erhältlich und ihrer Krystallisationsfähigkeit wegen zur Charakterisirung der Diazokörper wichtig sind die **Diazo-perbromide**[3]; man erhält z. B. das Diazobenzolperbromid $C_6H_5 \cdot N_2Br.Br_2$, wenn man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure oder Bromkalium versetzt; es krystallisirt in grossen gelben Blättern, schmilzt bei 63·5°, verpufft bei weiterem Erhitzen ohne besondere Heftigkeit, ist in Wasser und Aether unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich; mit wässerigem Ammoniak liefert es Diazobenzolimid:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br.Br_2 + NH_3 = 3HBr + C_6H_5 \cdot N_3,$$

mit wässeriger Natronlauge Phenylnitramin neben Nitrosobenzol, Phenylnitrosohydroxylamin, Azobenzol, Chinon etc. (vgl. S. 184).

Wenn in den eben angeführten Verbindungen der Benzol-azorest die Rolle eines basischen Radicals spielt, so ist er andererseits auch im Stande, als schwaches Säureradical zu fungiren und so die Bildung von **Metallsalzen des Diazobenzols**[4] zu ermöglichen. Trägt man eine gesättigte wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid in viel überschüssige, äusserst concentrirte Kalilauge ein, so scheidet sich das Diazobenzolkalium $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$ aus; dasselbe bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, zeigt stark alkalische Reaction, zieht im feuchten Zustand begierig Kohlensäure an, verpufft im trockenen Zustand erst oberhalb 130° schwach und liefert beim Ansäuern mit Salzsäure wieder Diazobenzolchlorid zurück; über seine Umlagerung zu Phenylnitrosaminkalium vgl. S. 182, 298. Das sehr explosive Silbersalz $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OAg$ ist ein amorpher Niederschlag.

Der Zusammensetzung der Säuresalze und Metallsalze entsprechend könnte man das **freie Diazobenzol** als Hydroxyd des Benzol-azo-restes $C_6H_5 \cdot N{=}N{-}OH$ formuliren. Die Versuche zur Darstellung des freien Diazobenzols[5] haben indess noch nicht zur Gewinnung eines analysenfähigen Präparats geführt. Versetzt man die wässerige Lösung des Diazobenzolkaliums mit der äquivalenten Menge Essigsäure, so scheidet sich ein aromatisch riechendes, dickes, gelbes Oel aus, welches schon

[1] Gabriel, Ber. **12**, 1637 (1879). — Vgl. auch Griess, ebenda, 2119.

[2] Griess, Ann. **137**, 52 (1866). Ber. **18**, 965 (1885)

[3] Griess, Ann. **137**, 50 (1866). Ber. **17**, 605 (1884). — A. Michaelis, Ber. **22**. 2230 (1889). — Saunders, Ber. **25c**, 279 (1892). — L. Michaelis, Ber. **26**, 2190 (1893). — Bamberger, Ber. **27**, 1273, 1554 (1894).

[4] Griess, Ann. **137**, 53 ff. (1866). — Curtius, Ber. **23**, 3035 (1890). — Wohl, Ber. **25**, 3633 (1892). — Schraube u. Schmidt, Ber. **27**, 520 (1894). — Bamberger u. Kötschet, Ber. **27**, 683 (1894).

[5] Griess, Ann. **137**, 58 (1866). — Curtius, Ber. **23**, 3033 (1890).

nach einigen Augenblicken Stickgas zu entwickeln beginnt und dabei in eine zähe, braunrothe Substanz umgewandelt wird.

Dagegen ist es neuerdings gelungen, einen **Diazoester**[1] in analysirbarem Zustand herzustellen, den p-Nitrodiazobenzol-methylester $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N{-}O \cdot CH_3$, welcher durch Einwirkung von Jodmethyl sowohl auf das p-Nitrodiazobenzolsilber, wie auf das Iso-p-nitrodiazobenzolsilber (Silbersalz des p-Nitrophenylnitrosamins, vgl. S. 216—217) entsteht. Er krystallisirt aus Aether in fast farblosen Nädelchen, schmilzt bei 83°, ist in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nicht löslich. Als echte Diazoverbindung charakterisirt er sich dadurch, dass er beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Stickstoffentwickelung p-Nitrophenol liefert, mit Anilin unter Bildung von p-Nitrodiazoamidobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$, mit Phenol unter Bildung von p-Nitrobenzol-azo-phenol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ reagirt. Durch sehr geringe Mengen Essigsäure wird er in alkoholischer Lösung äusserst rasch in Nitrodiazobenzolacetat verwandelt.

Den Diazoestern analoge Schwefelverbindungen[2] entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aliphatische Mercaptane. Analysirt ist das Natriumsalz der Verbindung, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}N \\ SO_3 \end{matrix}\right/ + SH \cdot C_2H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \quad N{-}S \cdot C_2H_5 \\ SO_3H \end{matrix}\right.$$

durch Combination von Diazobenzolsulfosäure mit Aethylmercaptan gebildet wird; es bildet schöne, hellgelbe Nädelchen und liefert beim Kochen mit Alkohol unter Stickstoffentwickelung das Natriumsalz der Sulfosäure des Aethylphenylsulfids $NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$.

Auf Oxime[3] reagiren Diazoverbindungen derart, dass 1 Mol. Diazochlorid sich mit 2 Mol. Oxim unter Austritt von 1 Mol. HCl vereinigt, was man z. B. durch folgende Gleichung ausdrücken kann:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl + 2\,OH \cdot N{:}CH \cdot CH_3 = HCl + C_6H_5 \cdot NH \cdot N\left\langle\begin{matrix} O \cdot N{:}CH \cdot CH_3 \\ O \cdot N{:}CH \cdot CH_3 \end{matrix}\right. .$$

Die so entstehenden Verbindungen sind farblos, krystallisirbar und liefern bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure Diazoimide. Das Combinationsprodukt von Diazobenzol mit Acetaldoxim schmilzt bei 86° und fängt bei 120° an, sich zu zersetzen.

Von Interesse sind die Verbindungen, welche durch Combination von Diazoverbindungen mit schwefligsauren Salzen entstehen[4] — im

---

[1] v. Pechmann u. Frobenius, Ber. **27**, 672 (1894). — Bamberger, ebenda, 917, 2584. — Hantzsch, ebenda, 2968.

[2] Stadler, Ber. **17**, 2075 (1884).

[3] Mai, Ber. **24**, 3418 (1891); **25**, 1685 (1892).

[4] E. Fischer, Ann. **190**, 73 (1877); **199**, 304 Anm. (1879). — Haller, Ber. **18**, 90 (1885). — Feer, D. R. P. Nr. 53 455 (1889); vgl. Friedländer, Fortschritte d. Theerf.-Fabr. 1887—1890, S. 558. — Paal u. Kretschmer, Ber. **27**, 1245 (1894). — Hantzsch, ebenda, 1715, 1721, 1726, 2099, 2930. — Bamberger, ebenda, 2584, 2970. — Claus, J. pr. [2] **50**, 239 (1894).

einfachsten Fall Salze der **Benzoldiazosulfosäure** $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3H$. Trägt man eine Lösung von Diazobenzol-chlorid oder -nitrat schnell in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit ein, so fällt das labile benzoldiazosulfonsaure Kalium aus — ein sehr unbeständiges Salz, welches intensiv orange gefärbte, wasserhaltige Krystalle bildet, in Wasser leicht löslich ist, an der Luft verwittert, im Augenblick, wo es sein Krystallwasser verloren hat, sich bereits zu zersetzen beginnt und zuweilen sich von selbst unter Explosion entzündet, regelmässig aber beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure explodirt; mit alkalischen Phenollösungen combinirt es sich sofort zu Oxyazoverbindungen; es zeigt in typischer Weise die Reactionen der schwefligsauren Salze (Entwickelung von Schwefeldioxyd durch verdünnte Säuren, Entfärbung von Jodlösung und Kaliumpermanganat, Reduction von Kupferrhodanid zu Rhodanür). In Lösung verwandelt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch in das schwerer lösliche, stabile benzoldiazosulfonsaure Kalium $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$, welches man daher auch direct durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Kaliumsulfit in kalt gehaltener Lösung erhält, wenn man nicht unter besonderen Vorsichtsmassregeln arbeitet; dieses stabile Salz ist hellgelb gefärbt, in trockenem Zustand durchaus beständig, verpufft zwar beim Erhitzen ziemlich heftig, wird aber beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure nur unter mässiger Erwärmung und Bräunung gelöst; es kann aus warmem Wasser umkrystallisirt werden, zersetzt sich aber langsam bei andauerndem Kochen der wässerigen Lösung, giebt mit alkalischen Phenollösungen keine Farbenreaction und zeigt nicht die Reactionen der schwefligen Säure (vgl. oben); durch Reductionsmittel wird es in phenylhydrazinsulfosaures Kalium $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K$ verwandelt (vgl. S. 313), und es entsteht wieder durch Oxydation dieses Salzes mit Quecksilberoxyd oder Kaliumbichromat. Die Isomerie der beiden Salze könnte durch die Formeln:

$$\underset{\text{labiles Salz}}{C_6H_5-N{=}N-O-SO_2K} \qquad \text{und} \qquad \underset{\text{stabiles Salz}}{C_6H_5-N{=}N-SO_3K}$$

ausgedrückt werden, nach denen das eine als Doppelsulfit des Diazobenzols und Kaliums bezw. als Kaliumsalz einer complexen Säure $C_6H_5 \cdot N:N \cdot O \cdot SO_2H$, das andere als Kaliumsalz einer Benzol-diazo-sulfonsäure erscheinen würde. Hantzsch giebt den beiden Salzen die gleiche Structurformel $C_6H_5-N{=}N-SO_3K$ und fasst sie als raumisomer:

$$\underset{\text{Syn-Salz (labil)}}{\begin{array}{r} C_6H_5-N \\ \| \\ KSO_3-N \end{array}} \qquad \underset{\text{Anti-Salz (stabil)}}{\begin{array}{l} C_6H_5-N \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N-SO_3K \end{array}}$$

auf — eine Auffassung, welche aber von anderer Seite lebhaften Widerspruch findet (Weiteres vgl. S. 303). — Auch andere, dem stabilen Kaliumsalz entsprechende Salze der Benzoldiazosulfosäure sind analysirt; zersetzt

man das in wenig Wasser vertheilte Silbersalz $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3Ag$ (goldglänzende Blätter, in Wasser schwer löslich) mit der berechneten Menge Salzsäure, so resultirt eine rothe Lösung der freien Säure, welch' letztere aber in Folge ihrer Unbeständigkeit nicht in fester Form erhalten werden konnte.

In den eben besprochenen Verbindungen haftet der Sulforest an der Zweistickstoffgruppe. Als eigentliche **Sulfosäuren von Diazoverbindungen** sind indess nur Verbindungen zu bezeichnen, welche den Sulforest als Substituenten des Benzolkerns enthalten. Diese Verbindungen, welche durch Diazotirung von Amidosulfosäuren leicht erhalten werden, sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth. Zunächst durch ihre Zusammensetzung; die freien Diazosulfosäuren leiten sich von den freien Amidosulfosäuren durch Ersatz dreier Wasserstoffatome mittelst eines Stickstoffatoms ab und erscheinen daher als anhydridartige Verbindungen[1], z. B.:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N{=\!=}N \\ \quad\;\; | \\ SO_2 \cdot O \end{array}\right. ;$$

diese Zusammensetzung findet man bei den Diazosulfosäuren, gleichgültig, welche Stellung Azogruppe und Sulfogruppe zu einander einnehmen. Die Diazosulfosäuren sind nicht fähig, mit Säuren Verbindungen einzugehen, in kaltem Wasser häufig schwer löslich und verhältnissmässig beständig; man kann sie daher aus warmem Wasser umkrystallisiren und, da sie nicht so leicht wie die Diazosalze explodiren, kleine Quantitäten (einige Gramme) auch in annähernd trockenem Zustand aufbewahren. So wird die **p-Diazobenzolsulfosäure**[2] $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N_2 \\ SO_3 \end{array}\right\rangle$ (kleine, farblose Nadeln) aus Sulfanilsäure häufig im Laboratorium dargestellt und im festen Zustand als bequemes Reagens in kleinen Mengen vorräthig gehalten, wofür indess — da Explosion[3] keineswegs ganz ausgeschlossen ist — Gefässe mit nur lose aufgelegtem Stopfen verwendet werden dürfen.

Darstellung von Diazobenzolsulfosäure: Man löst Sulfanilsäure in wenig überschüssiger, heisser Natronlauge und verdünnt so weit, dass beim Abkühlen auf 50° keine Krystallisation erfolgt, versetzt diese Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit und giesst das Gemisch unter Umrühren in überschüssige, kalte verdünnte Schwefelsäure; die Diazobenzolsulfosäure scheidet sich nun beim Abkühlen als weisser, sandig krystallinischer Niederschlag ab und wird nach einigem Stehen abgesogen.

---

[1] Vgl. Limpricht, Ber. **10**, 1534 (1877).

[2] Schmitt, Ann. **120**, 138, 144 (1861). — E. Fischer, Ann. **190**, 76 Anm. (1877). — Laar, J. pr. [2] **20**, 263 (1879). — Bamberger, Ber. **27**, 684 (1894).

[3] Vgl. Seidler, D. R. P. Nr. 46205 (1888) in Friedländer's Fortschr. d. Theerf.-Fabr. 1887—1890, S. 556.

Die **Diazosalze des Meta- und Paraphenylendiamins**[1] (vgl. S. 232) sind in Form von Doppelsalzen — wie:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2.HCl\\ N{=}N\cdot Cl\end{array}\right..2\,AuCl_3 \qquad \text{und} \qquad C_6H_4(N{=}N\cdot Cl)_2.2\,AuCl_3$$

— analysirt.

Interessant ist das Diazosulfat des p-Amidodiphenylamins[2] (vgl. S. 238) $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\cdot SO_4H$, welches lange, goldgelbe Nadeln bildet und so beständig ist, dass es aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Dass auch **Diazoverbindungen aus Amidoazoverbindungen** durch Behandlung mit salpetriger Säure gebildet werden, ist schon gelegentlich (vgl. S. 262—263, vgl. auch die Vorschrift auf S. 281) erwähnt. Im Gegensatz zu den farblosen Diazosalzen, die aus primären Aminen entstehen, sind die so entstehenden „Diazo-azosalze", wie $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N{=}N\cdot NO_3$, gefärbt — ein Umstand, der bei Berücksichtigung der Gegenwart der chromogenen Azogruppe (vgl. S. 270) nicht Wunder nehmen kann. Im Uebrigen sind die Diazoverbindungen aus Paraamidoazoverbindungen[3] im Allgemeinen den einfachen Diazoverbindungen analog. Dagegen zeigen die Diazoverbindungen der Orthoamidoazokörper[4] ein eigenthümliches Verhalten bei der Reduction; während nämlich die gewöhnlichen Diazoverbindungen bei der Reduction unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in Hydrazine von basischem Charakter übergehen können, die bei weiterer energischer Reduction in Amine und Ammoniak gespalten werden:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot Cl + 4H = C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2.HCl,$$
$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + 2H = C_6H_5\cdot NH_2 + NH_3,$$

wird bei der Reduction jener Orthodiazo-azokörper nur der Säurerest durch Wasserstoff ersetzt, und es entstehen farblose Diazohydrüre, welche keine basischen Eigenschaften besitzen, sowohl mit Zinnchlorürlösung wie mit Jodwasserstoffsäure ohne Veränderung gekocht werden können, dagegen durch Brom leicht wieder in die Perbromide der ursprünglichen Diazoverbindungen zurückgeführt werden; in Rücksicht auf ihre grosse Beständigkeit legt man diesen Diazohydrüren Formeln mit ringförmiger Stickstoffbindung, wie:

$$CH_3\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}N-N-C_6H_4-CH_3\\ |\qquad |\\ N-NH\end{array}\right. \qquad \left(\text{aus}\ CH_3\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}N{=}N-C_6H_4-CH_3\\ N{=}N\cdot Cl\end{array}\right.\right),$$

bei (vgl. S. 262).

Die Reactionen der Diazoverbindungen, bei welchen Austritt des Diazostickstoffs erfolgt.

Unter den mannigfachen Umsetzungen, zu denen sich die Diazoverbindungen fähig erweisen, besitzt eine grosse Klasse von Reactionen

[1] Griess, Ber. **17**, 607 (1884); **19**, 317 (1886). — Vgl. auch Nietzki, Ber. **17**, 1352 (1884).

[2] Ikuta, Ann. **243**, 281 (1887).

[3] Vgl. z. B.: Zincke u. Lawson, Ber. **20**, 1181 (1887).

[4] Zincke u. Lawson, Ber. **19**, 1452 (1886); **20**, 1176 (1887). — Zincke u. Jaenke, Ber. **21**, 540 (1888).

die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass im Verlauf derselben der Stickstoff der Diazogruppe so gut wie quantitativ als freier Stickstoff gasförmig entweicht, während nun je nach den speciellen Bedingungen an Stelle der Diazogruppe verschiedene andere Substituenten in den Benzolkern treten:

aus $C_6H_5—N{=}N—X$ entsteht N_2 und $C_6H_5 \cdot Y$.

Diese Reactionen, welche theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, charakterisiren einerseits scharf die ausserordentliche Unbeständigkeit der Diazoverbindungen; andererseits aber werden sie durch ihren vielfach sehr glatten Verlauf zu den werthvollsten Hülfsmitteln bei der experimentellen Bearbeitung der aromatischen Verbindungen. Wenn es sich aus präparativen Gründen oder für die Entscheidung von Stellungsfragen darum handelt, Substituenten des Benzolkerns gegen andere Substituenten auszutauschen, so denkt man stets in erster Linie an die Diazoreactionen, welche es ermöglichen, die Diazogruppe — und damit mittelbar die Amidgruppe bezw. Nitrogruppe — je nach Wunsch fast durch jede beliebige andere Gruppe zu ersetzen.

Man bezeichnet diese Klasse von Vorgängen wohl auch schlechthin als „eigentliche Diazoreactionen"[1]. Sie sind theilweise schon von Griess beobachtet, haben aber im Verlauf der Zeit, als sie immer fester sich in die tägliche Laboratoriumspraxis einbürgerten, durch die Beobachtungen zahlreicher Forscher reichlichen Zuwachs erhalten. In hervorragender Weise hat sich um ihre Erweiterung Sandmeyer verdient gemacht.

1. Der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe[2] gelingt in den meisten Fällen leicht und recht glatt, wenn man die wässerige Lösung eines Diazosalzes — am besten eines Chlorids oder Sulfats, weniger gut eines Nitrats — sich durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen zersetzen lässt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl + H \cdot OH = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

In gewissen Fällen führt Kochen mit Wasser nicht zum Ziel, dagegen Erhitzen mit Schwefelsäure[3] vom Siedepunkt 140—150°.

Beispiel: Darstellung von o-Kresol $C_6H_4(OH)(CH_3)$ aus o-Toluidin. Man löst 30 g o-Toluidin in 1 Liter Wasser und 30 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·8, diazotirt durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 24 g Natriumnitrit und lässt nun die Diazolösung sich zersetzen, indem man sie zunächst einige Stunden stehen lässt und dann allmählich durch Einleiten von Wasserdampf erwärmt. Man destillirt schliesslich das entstandene o-Kresol mit Wasserdampf ab, versetzt das

[1] In sehr eingehender Weise hat neuerdings K. v. Buchka in Erlenmeyer's Lehrb. d. org. Chem. II. Thl. Bd. I, S. 1230—1282 (8. Lieferung, Leipzig 1894) die Diazoreactionen besprochen.

[2] Griess, Ann. **137**, 67 (1866). — Müller u. Hausser, Compt. rend. **114**, 549, 669, 760, 1438 (1892). Bull. [3] **9**, 353 (1893). — R. Hirsch, Ber. **24**, 325 (1891).

[3] Vgl. Heinichen, Ann. **253**, 280—283 (1889).

Destillat mit einer zur Lösung des Kresols genügenden Menge Natronlauge, filtrirt es nun, säuert die filtrirte Lösung wieder mit Schwefelsäure an und schüttelt jetzt das Kresol mit Aether aus; nach dem Abdestilliren des Aethers reinigt man das zurückbleibende Kresol durch Destillation.

2. Der Austausch der Diazogruppe gegen die Alkoxylgruppe[1] erfolgt bei manchen Diazoverbindungen recht glatt beim Kochen mit Alkoholen, z. B.:

$$(CH_3)_3C_6H_2\cdot N_2\cdot SO_4H + C_2H_5\cdot OH = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_2H_5 + N_2 + H_2SO_4.$$

Die Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohole kann aber, wie gleich unter 3. angeführt wird, auch einen anderen Verlauf nehmen; von der Natur der Diazoverbindung und des Alkohols, sowie von den Bedingungen der Zersetzung hängt es ab, welcher Reactionsverlauf die Oberhand gewinnt. Wenn man z. B. p-Diazobenzolsulfosäure unter vermindertem Druck mit Methylalkohol zersetzt, so erhält man nur Benzolsulfosäure; bei gewöhnlichem Druck entsteht Benzolsulfosäure und Anisolsulfosäure $SO_3H\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, bei einem Druck von 30 Atmosphären letztere ausschliesslich; mit Aethylalkohol und Propylalkohol dagegen liefert Diazobenzolsulfosäure bei gewöhnlichem Druck nur Benzolsulfosäure.

Es kann nämlich auch

3. der Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff durch Zersetzung von Diazoverbindungen mit Alkoholen bewirkt werden[2], indem die letzteren durch Uebergang in Aldehyde als Reductionsmittel wirken, z. B.:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\cdot SO_4H + C_2H_5\cdot OH = NO_2\cdot C_6H_5 + N_2 + H_2SO_4 + C_2H_4O.$$

Eine praktische Anwendung dieser Reaction vgl. S. 159 bei der Umwandlung von Nitrotoluidin in m-Nitrotoluol. Man führt die Reaction auch häufig in der Form aus, dass man die alkoholische Lösung eines Amins mit Aethylnitrit oder Amylnitrit versetzt und darauf kocht; durch das Alkylnitrit wird dann zunächst ein Diazokörper bezw. Diazoamidokörper gebildet, der darauf beim Kochen mit Alkohol im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird.

Für den Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff hat man indess auch andere Methoden in einigen Fällen als zweckmässig befunden, so die Reduction der Diazoverbindungen mit Zinnchlorür[3] oder in alkalischer Lösung mit Zinnoxydulnatron[4].

[1] Vgl.: Wroblewsky, Ztschr. Chem. **1870**, 164. Ber. **17**, 2703 (1884). — Haller, Ber. **17**, 1887 (1884). — A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1917 (1884). — Remsen, Ber. **18**, 65 (1885). — Limpricht, Ber. **18**, 2176, 2185 (1885). — Widman, Ber. **18c**, 152 (1885). — Remsen u. Palmer, Ber. **19c**, 837 (1886). — Remsen u. Orndorff, Ber. **21c**, 99 (1888). — Remsen u. Dashiell, Ber. **26 Ref.**, 547 (1893). — Metcalf, ebenda, 791. — Parks, ebenda, 792. — Shober, ebenda, 793. — Beeson, Ber. **27 Ref.**, 512 (1894).

[2] Vgl.: Griess, Ann. **137**, 67 (1866). — Remsen u. Graham, Ber. **22c**, 657 (1889).

[3] Effront u. Merz, Ber. **17**, 2329, 2341 (1884). — Culmann u. Gasiorowsky, J. pr. [2] **40**, 97 (1889).

[4] P. Friedländer, Ber. **22**, 587 (1889). — Königs u. Carl, Ber. **23**, 2672 Anm. (1890).

In manchen Fällen erweist es sich für diesen Zweck auch als praktisch, Umwege einzuschlagen. Man kann z. B. die Diazoverbindung erst zum Hydrazin reduciren und letzteres dann mit Kupfersulfat[1] oder Eisenchlorid[2] oxydiren:

$$(CH_3)_3C_6H_2\cdot N{=}N\cdot Cl + 4H = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot NH_2.HCl,$$
$$(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot NH_2 + 2CuSO_4 + H_2O = (CH_3)_3C_6H_3 + N_2 + Cu_2O + 2H_2SO_4.$$

Oder man kann, wie S. 293 angegeben, zunächst an Stelle der Diazogruppe Jod einführen und darauf das Jodatom durch Reduction — z. B. Destillation mit Zinkstaub — eliminiren.

Welcher Weg der vortheilhafteste ist, muss in jedem einzelnen Falle erprobt werden.

4. Der Austausch der Diazogruppe gegen Halogenatome wird unter verschiedenen Bedingungen beobachtet. So erhält man Chlorbenzol bezw. Brombenzol, wenn man das Platindoppelchlorid bezw. -bromid des Diazobenzols mit etwa der zehnfachen Menge Soda mischt und vorsichtig destillirt[3]; Brombenzol entsteht beim Erwärmen des Diazobenzolperbromids mit Alkohol[4], Chlortoluol beim Erwärmen von festem Diazotoluolchlorid mit Benzol oder Toluol in Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid[5] (vgl. S. 295). In ziemlich reichlicher Menge entstehen oft die Chlor- und Bromverbindungen (neben Phenolen), wenn man Diazoverbindungen (in wässeriger Lösung) oder Diazoamidoverbindungen mit überschüssiger Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure erhitzt[6], z. B.:

$$C_6H_5\cdot N{=}N\cdot Cl = C_6H_5\cdot Cl + N_2.$$

Eine allgemeine, präparative Brauchbarkeit erlangte die Reaction aber erst durch die Entdeckung Sandmeyer's[7], dass in Gegenwart von Kupferchlorür bezw. Kupferbromür die Zersetzung der Diazoverbindungen im Sinne obiger Gleichung äusserst leicht und glatt verläuft; diese Wirkung erklärt sich vielleicht durch die intermediäre Bildung von Kupferdoppelsalzen, z. B.:

$$C_6H_5{-}N{=}N\cdot Cl + Cu_2Cl_2 = \begin{matrix} C_6H_5{-}N{-}{-}{-}N{-}Cl \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad CuCl \;\; CuCl \end{matrix},$$
$$= C_6H_5\cdot Cl + N_2 + Cu_2Cl_2;$$

Kupferchlorid und Eisenchlorür üben nicht diese Wirkung aus. Man führt die Reaction in der Regel derart aus, dass man die Diazolösung zu der auf passende Temperatur[8] erwärmten Kupferoxydulsalzlösung

[1] Baeyer, vgl. Haller, Ber. **18**, 90, 92 (1885).
[2] Zincke, Ber. **18**, 786 Anm. (1885). [3] Griess, Ann. **137**, 89 (1866).
[4] Griess, Ann. **137**, 90 (1866). [5] Möhlau u. Berger, Ber. **26**, 1995 (1893).
[6] Gasiorowsky u. Wayss, Ber. **18**, 337, 1936 (1885). — Vgl. auch Losanitsch, Ber. **18**, 39 (1885). — Wallach, Ann. **235**, 240 (1886).
[7] Ber. **17**, 1633, 2650 (1884); **23**, 1880 (1890). — Vgl. auch Angeli, Ber. **24c**, 952 (1891).
[8] Vgl. Erdmann, Ann. **272**, 141 (1893).

zufliessen lässt; in manchen Fällen aber — bei schlecht diazotirbaren Aminen — kann man auch das Amin direct in die saure Kupferlösung bringen und nun in Gegenwart der letzteren durch Zufliessenlassen von Nitritlösung diazotiren, wobei die Diazoverbindung im Augenblick der Bildung gleich wieder zersetzt wird.

Bereitung der Kupferchlorürlösung für die Sandmeyer'sche Reaction: Man erhitzt 25 Thle. kryst. Kupfervitriol und 12 Thle. Kochsalz mit 50 Thln. Wasser zum Sieden, bis Umsetzung zu Glaubersalz, das sich theilweise pulverförmig absetzt, und Kupferchlorid erfolgt ist, fügt dann 100 Thle. concentrirte Salzsäure und 13 Thle. Kupferspähne zu und kocht in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen bis zur Entfärbung. Man füllt nun noch mit concentrirter Salzsäure bis zum Gewicht von 203·6 Thln. auf und hat jetzt, da von dem zugesetzten Kupfer nur 6·4 Thle. in Lösung gehen, im Ganzen 197 Thle. einer Lösung, die 19·7 Thle. wasserfreies Kupferchlorür enthält.

Beispiele für die Sandmeyer'sche Reaction:

Darstellung von Chlorbenzol aus Anilin. Eine Lösung von Diazobenzolchlorid, die in der S. 281 angegebenen Weise bereitet wird, trägt man in 45 g der fast bis zum Kochen erhitzten, nach obiger Vorschrift bereiteten Kupferchlorürlösung unter starkem Schütteln langsam ein. Jeder Tropfen erzeugt für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwickelung zersetzt. Man destillirt darauf das gebildete Chlorbenzol mit Wasserdampf ab, trocknet und fractionirt dasselbe.

Darstellung von Brombenzol aus Anilin. Man kocht ein Gemisch von 12·5 g kryst. Kupfervitriol ($^1/_2$ Mol.), 36 g Bromkalium (3 Mol.), 80 g Wasser, 11 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·8 (1 Mol.) und 20 g Kupferspähnen unter Rückfluss bis annähernd zur Entfärbung, setzt darauf 9·3 g Anilin hinzu, erhitzt wieder bis fast zum Kochen und lässt unter heftigem Schütteln eine Lösung von 7 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 40 g Wasser tropfenweise einfliessen. Man destillirt dann mit Wasserdampf ab, wäscht das Produkt mit Natronlauge, trocknet und fractionirt es.

Eine ähnliche Wirkung, wie sie die Kupferoxydulsalze ausüben, entdeckte Gattermann[1] an dem fein vertheilten metallischen Kupfer. Dasselbe zersetzt die Diazolösungen meist schon lebhaft in der Kälte; seine Anwendung ermöglicht daher den Austausch der Diazogruppe gegen Chlor und Brom (s. ferner S. 295) häufig in noch bequemerer und glatterer Weise, als die Sandmeyer'sche Reaction.

Darstellung des Kupferpulvers für die Gattermann'sche Reaction: Man trägt in eine kaltgesättigte Kupfervitriollösung durch ein feines Sieb Zinkstaub unter fortwährendem Umrühren ein, bis die Flüssigkeit nur noch einen ganz schwach blauen Schimmer zeigt, decantirt die Zinksulfatlösung von dem schweren Kupferniederschlag ab und wäscht letzteren zunächst häufiger mit kaltem Wasser durch Decantiren aus. Darauf übergiesst man ihn wieder mit dem mehrfachen Volum Wasser und fügt zur Entfernung von Zink so lange unter Umrühren verdünnte Salzsäure hinzu, als noch Aufbrausen erfolgt; nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung giesst man die saure Flüssigkeit ab und wäscht nun das Kupferpulver an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaction aus. Da es sehr leicht oxydirbar ist, trocknet man es nicht, sondern bewahrt es als feuchte Paste in einem gut schliessenden Gefässe auf.

[1] Ber. **23**, 1218 (1890); **25**, 1091 Anm. (1892). — Vgl. auch Tobias, Ber. **23**, 1628 (1890).

Darstellung von o-Chlortoluol aus o-Toluidin nach der GATTERMANN'schen Reaction: Man löst 36 g o-Toluidin in einer Mischung von 225 g 40-procentiger Salzsäure und 150 ccm Wasser, kühlt durch Einstellen in eine Kältemischung auf 0° ab und setzt, während die Mischung noch durch Einwerfen einiger Eisstückchen kalt gehalten wird, 23 g Natriumnitrit in wässeriger Lösung unter Umrühren innerhalb einiger Minuten hinzu. Man fügt nun zu der Diazolösung allmählich 40 g feuchtes Kupferpulver unter fortwährendem Umrühren und bewirkt dadurch die unter Stickstoffentwickelung verlaufende Zersetzung; das nach etwa einer halben Stunde erreichte Ende der Reaction erkennt man daran, dass sich das Kupferpulver nach Aufhören der Gasentwickelung am Boden des Gefässes, von Oel durchtränkt, absetzt. Man giesst die wässerige Lösung ab und destillirt die am Boden befindliche Schicht mit Wasserdampf, wobei das Chlortoluol mit etwas o-Kresol leicht übergeht. Man nimmt es nun mit Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung des Kresols mit verdünntem Alkali, trocknet sie und reinigt das Chlortoluol nach dem Verdampfen des Aethers durch Destillation.

Für den Austausch der Diazogruppe gegen Jod[1] bedarf es all dieser Mittel nicht. Es genügt fast in allen Fällen, die Lösung des Diazosulfats in eine erwärmte Lösung von Jodkalium einzutragen, um die Reaction in sehr glatter Weise durchzuführen.

Beispiel: Darstellung von Jodbenzol aus Anilin. Die nach S. 281 hergestellte Lösung von Diazobenzolchlorid wird in eine gelinde erwärmte Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser allmählich eingetragen; man setzt das Erwärmen bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung fort, nimmt dann nach dem Erkalten das abgeschiedene Oel mit Aether auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge, trocknet sie mit Chlorcalcium und gewinnt nun nach dem Verdampfen des Aethers reines Jodbenzol durch Destillation.

Ueber den Austausch der Diazogruppe gegen Fluor vgl. S. 130.

5. Den Austausch der Diazogruppe gegen Cyan hat SANDMEYER[2] zu einer meist sehr glatt ausführbaren Operation gemacht und dadurch nach vielen Richtungen die Bearbeitung der aromatischen Verbindungen wesentlich erleichtert. Dieser Austausch erfolgt, wenn man Diazolösungen zu einer erwärmten Lösung von Kaliumkupfercyanür zugiebt. Man bedient sich dieser Reaction sehr häufig, da sie in Folge der Verseifbarkeit der durch sie gebildeten Nitrile zu Carbonsäuren die Verwandlung der Amidgruppe in die Carboxylgruppe gestattet, z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N{=}N\cdot Cl \longrightarrow C_6H_5\cdot CN \longrightarrow C_6H_5\cdot CO_2H.$$

Beispiel: Darstellung von p-Tolunitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CN$ aus p-Toluidin. Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 50 g Kupfervitriol in 200 ccm Wasser, welche sich in einem Kolben von etwa 2 Liter Inhalt befindet, fügt man allmählich eine Lösung von 55 g Cyankalium in 100 ccm hinzu — eine Operation, die man wegen der sich dabei entwickelnden giftigen Cyandämpfe (vgl. Bd. I, S. 997 Anm. 2 und S. 1007) im gut ziehenden Abzuge ausführen muss. Andererseits bereitet man eine p-Diazotoluolchloridlösung, indem man 20 g p-Toluidin in einem Gemisch von 50 g 40-procentiger Salzsäure und 150 ccm Wasser unter Erwärmen auflöst, die

[1] Vgl. GRIESS, Ann. **137**, 76 (1866).
[2] Ber. **17**, 2653 (1884); **18**, 1492 (1885).

Lösung rasch und unter heftigem Umrühren abkühlt und nun unbekümmert um die theilweise Ausscheidung des salzsauren Toluidins unter Eiskühlung eine Lösung von 14 g Natriumnitrit in 80 ccm Wasser zufügt. Man giebt nun die Diazolösung allmählich im Laufe von etwa 10 Minuten unter häufigem Umschütteln zu der auf dem Wasserbade erwärmten Kaliumkupfercyanürlösung, erwärmt, nachdem alles eingetragen ist, noch etwa 15 Minuten und treibt darauf das Tolunitril durch Destillation mit Wasserdampf — ebenfalls im Abzuge — ab. Das Tolunitril erstarrt beim Abkühlen des Destillats krystallinisch und kann dann abfiltrirt werden.

6. Austausch der Diazogruppe gegen Schwefel oder schwefelhaltige Gruppen. Durch Umsetzung von Diazoverbindungen mit Schwefelwasserstoff, Alkalisulfiden, Mercaptanen (vgl. S. 285), Natriumthiosulfat etc.[1] gelangt man zu Verbindungen, welche Schwefel in den Benzolkern eingreifend enthalten, — Sulfiden, Disulfiden, Thiophenolen, wie $C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot S\cdot C_2H_5$, $C_6H_5\cdot SH$. Diese Reactionen verlaufen aber meist wenig glatt. Eine recht allgemein brauchbare Methode fand LEUCKART[2] in der Umsetzung von Diazolösungen mit xanthogensauren Alkalien auf; die in den meisten Fällen bei etwa 70° günstig sich abspielende Reaction führt zunächst zur Bildung von aromatischen Xanthogensäureestern, z. B.:

$$C_6H_5\cdot N{=}N\cdot Cl + KS\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5 = N_2 + KCl + C_6H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5,$$

welche beim Erhitzen für sich in Alkyläther der Thiophenole:

$$C_6H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5 = COS + C_6H_5\cdot S\cdot C_2H_5,$$

beim Erhitzen mit Alkalien in Thiophenole:

$$C_6H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot SH + COS + C_2H_5\cdot OH$$

übergeführt werden.

Der Austausch gegen die Rhodangruppe[3] $-S\cdot CN$ gelingt leicht durch Umsetzung von Diazosalzen mit Rhodankalium in Gegenwart von Kupferrhodanür.

Der Austausch gegen die Sulfogruppe[4] $-SO_3H$ ist für das Diazobenzolsulfat ausgeführt, indem seine Lösung allmählich in ein erwärmtes Gemisch von frisch gefälltem Cuprohydroxyd mit viel wässeriger schwefliger Säure eingetragen wurde; die Ausbeute an Benzolsulfosäure war aber schlecht.

7. Der Austausch der Diazogruppe gegen stickstoffhaltige Gruppen hat in den meisten Fällen nur theoretisches Interesse. So wird man fast niemals (vgl. dagegen β-Nitronaphtalin) aus praktischen Gründen den Wunsch haben, die Diazogruppe gegen die Nitrogruppe auszuwechseln, da ja fast stets die Diazoverbindung umgekehrt indirect aus der entsprechenden Nitroverbindung dargestellt wird:

$$R\cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot NH_2 \longrightarrow R\cdot N{:}NCl.$$

[1] Vgl.: GRIESS, Ann. **137**, 74 (1866). — GRAEBE u. MANN, Ber. **15**, 1683 (1882). — STADLER, Ber. **17**, 2078 (1884). — KLASON, Ber. **20**, 349 (1887). — KOENIGS u. CARL, Ber. **23**, 2672 Anm. (1890). — TASSINARI, Ber. **25c**, 908 (1892).

[2] Ber. **21c**, 915 (1888). J. pr. [2] **41**, 179 (1890). — Vgl. auch LUSTIG, Ber. **24c**, 565 (1891).

[3] GATTERMANN u. HAUSKNECHT, Ber. **23**, 738 (1890).

[4] LANDSBERG, Ber. **23**, 1454 (1890).

Dieser Austausch[1] ist indessen ausführbar, wenn man eine neutrale Lösung eines Diazonitrats oder Diazosulfats mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit versetzt und diese Lösung, in welcher man nunmehr ein durch doppelte Umsetzung gebildetes Diazonitrit:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot O\cdot NO_2 + NaO\cdot NO = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot O\cdot NO + NaO\cdot NO_2$$

annehmen darf, zu aufgeschlemmtem, fein zertheiltem Kupferoxydul giebt:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot O\cdot NO = C_6H_5\cdot NO_2 + N_2.$$

Ebensowenig praktisches Interesse hat natürlich der Austausch gegen die Amidgruppe[2]. Er erfolgt (neben der Bildung von Diazoimiden), wenn man Diazolösungen zu überschüssiger alkalischer Hydroxylaminlösung giebt, unter Entwickelung von Stickoxydul, vielleicht nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5\cdot N{=}N\cdot Cl + H_2N\cdot OH = HCl + C_6H_5\cdot N{=}N\cdot O\cdot NH_2$$
$$C_6H_5\cdot N{=}N\cdot O\cdot NH_2 = N_2O + C_6H_5\cdot NH_2.$$

Auch die bei der Umsetzung von Diazosalzen mit Stickstoffwasserstoffsäure sehr leicht und glatt eintretende Bildung von Diazoimiden[3]:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot SO_4H + N_3H = C_6H_5\cdot N_3 + N_2 + H_2SO_4,$$

welche einen Austausch der Diazogruppe gegen den Rest $-N_3$ der Stickstoffwasserstoffsäure darstellt, dürfte an praktischer Bequemlichkeit hinter anderen Methoden zur Umwandlung von Diazoverbindungen in Diazoimide (vgl. dort) zurückstehen.

Dagegen kann der Austausch gegen den Isocyansäurerest[4] —N:CO, welcher durch Umsetzung von Diazolösungen mit Kaliumcyanat in Gegenwart von Kupferpulver (vgl. S. 292) bewirkt wird, auch für die präparative Darstellung kleinerer Mengen von aromatischen Isocyanaten (vgl. S. 195) mit Vortheil benutzt werden.

8. Der Austausch der Diazogruppe gegen aromatische Kohlenwasserstoffreste erfolgt in manchen Fällen ziemlich glatt, wenn man die trockenen Diazochloride mit einem Ueberschuss der aromatischen Kohlenwasserstoffe (bezw. anderen aromatischen Stammverbindungen, wie Thiophen, Pyridin und Chinolin) — eventuell unter Zusatz von etwas Aluminiumchlorid — erwärmt, z. B.:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + C_6H_6 = C_6H_5\cdot C_6H_5 + N_2 + HCl$$
$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + C_6H_5\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + N_2 + HCl.$$

Bei dieser von Möhlau u. Berger[5] ausgearbeiteten Reaction erfolgt daneben (in manchen Fällen auch der Hauptmenge nach) die Bildung von Chlorverbindungen durch intramolecularen Zerfall der Diazochloride ($C_6H_5\cdot N{:}N\cdot Cl = C_6H_5\cdot Cl + N_2$).

Die Bildung von Diphenyl durch Reaction zwischen zwei Molecülen Diazobenzol[6] ist in manchen Fällen als Nebenreaction beobachtet, so

[1] Sandmeyer, Ber. **20**, 1494 (1887). [2] Mai, Ber. **25**, 372 (1892).
[3] Noelting u. Michel, Ber. **26**, 86 (1893).
[4] Gattermann u. Cantzler, Ber. **23**, 1223 (1890); **25**, 1086 (1892).
[5] Ber. **26**, 1994 (1893).
[6] Griess, Ann. **137**, 79 (1866). — Culmann u. Gasiorowski, J. pr. [2] **40**, 97 (1889). — Gattermann u. Ehrhardt, Ber. **23**, 1226 (1890). — Oddo, Ber. **24c**, 369 (1891). — Bamberger u. Storch, Ber. **26**, 476 (1893). — Beeson, Ber. **27 Ref.**, 512 (1894).

bei der Reduction von Diazobenzolchlorid mit Zinnchlorür, bei der Einwirkung von Kupferpulver oder Zinkstaub auf eine wässerig alkoholische Lösung von Diazobenzolsulfat, bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Diazobenzolsalze, bei der Oxydation von alkalischer Diazobenzollösung mit Ferricyankalium.

Man wird aus der eben gegebenen Uebersicht über die unter Stickstoffabgabe verlaufenden, eigentlichen Diazoreactionen entnehmen können, welch' grossen Nutzen diese Vorgänge für den Ausbau der aromatischen Gruppe gewähren. Ihre Vervollkommnung und Erweiterung ist daher eine praktisch überaus wichtige Aufgabe. Noch weisen sie immerhin einige Lücken auf; so sei z. B. darauf hingewiesen, dass die bisher nicht ausführbare Umwechselung der Diazogruppe gegen die Formylgruppe —CHO, welche einen Uebergang von den Aminen zu Aldehyden gestatten würde, praktisch ein sehr erhebliches Interesse böte.

Die Reactionen der Diazoverbindungen, bei denen der Zusammenhalt des Zweistickstoffcomplexes mit dem aromatischen Rest gewahrt bleibt.

Unter den Vorgängen dieser Art sind zunächst die „Kuppelungsreactionen der Diazokörper“ zu nennen, auf deren grosse praktische Bedeutung schon S. 258—259 aufmerksam gemacht wurde. Man hat hierbei hauptsächlich zu unterscheiden:

a) die Bildung von Diazoamido-Verbindungen (Näheres vgl. Kap. 21) durch Combination mit Aminen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + NH_2 \cdot C_6H_5 = HCl + C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + NH(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3)_2;$$

b) die Bildung von Oxy- bezw. Amido-Azoverbindungen (vgl. S. 259), durch Combination mit Phenolen bezw. aromatischen Aminen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + C_6H_5 \cdot OH = HCl + C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

c) die Bildung von Hydrazonen durch Combination mit gewissen aliphatischen (bezw. aromatisch-aliphatischen) Verbindungen (Näheres vgl. Abschnitt III dieses Kapitels), z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = HCl + C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2.$$

Bei diesen, theilweise schon von Griess entdeckten Reactionen giebt der Zweistickstoffcomplex das Bindeglied ab, durch dessen Vermittelung der schon vorher daran haftende aromatische Rest mit einem zweiten grösseren Complex vereinigt wird.

Eine sehr wichtige Umwandlung der Diazokörper, welche im Gegensatz zu den oben erwähnten Reactionen lediglich die Constitution des Zweistickstoffcomplexes selbst berührt, wurde durch die Untersuchungen von Strecker, E. Fischer, V. Meyer u. Lecco bekannt, aus denen sich ergab, dass man durch passend geleitete Reduction den Diazo-

verbindungen Wasserstoff zuführen kann, ohne die beiden Stickstoffatome von einander loszureissen[1], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl + 4H = C_6H_5 \cdot NH{-}NH_2 . HCl;$$

die Reaction — Näheres vgl. S. 304—305 — erscheint nach dieser Gleichung gewissermassen als Umwandlung einer ungesättigten Stickstoffverbindung in eine gesättigte, welche durch Uebergang von doppelter in einfache Stickstoffverbindung bewirkt wird.

Zur Kenntniss der Reductionsvorgänge bei Diazoverbindungen (vgl. S. 290, 295—296) sei noch erwähnt, dass bei der Behandlung von Diazobenzol mit alkalischer Zinnoxydullösung ausser Benzol und Phenylhydrazin auch Azobenzol und Hydrazobenzol in geringer Menge entstehen[2], und dass Azokörper auch durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Diazoverbindungen bei niederer Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge neben den nach der SANDMEYER'schen Reaction zu erwartenden Chlorderivaten (vgl. S. 291) gebildet werden[3], z. B.:

$$2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + Cu_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + N_2 + 2CuCl_2.$$

Hiermit in nahem Zusammenhang steht auch die Beobachtung, dass Diazobenzolsalzlösungen bei der Zersetzung mit kalter Ferrocyankaliumlösung u. A. Azobenzol und Benzolazodiphenyl $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ liefern[4].

Neuere Untersuchungen, welche einerseits SCHRAUBE u. SCHMIDT, andererseits BAMBERGER unabhängig von einander ausführten, haben die merkwürdige Umlagerung der Diazoverbindungen unter dem Einfluss von Alkalien[5] kennen gelehrt[6], welche schon S. 181—182 und S. 216—217 erwähnt ist. Aus den Diazoverbindungen, welche (als Hydrate) starke Basen, aber nur schwache Säuren sind und mit alkalischen Phenollösungen Azofarbstoffe augenblicklich erzeugen, entstehen unter dem Einfluss von Alkalien die wahrscheinlich als Nitrosamine aufzufassenden „Isodiazoverbindungen“

$$R \cdot N{=}N \cdot OH \dashrightarrow R \cdot NH \cdot NO,$$

welche basische Eigenschaften gar nicht, saure aber in ausgesprochenster Weise zeigen (vgl. S. 182, 217), mit alkalischen Phenollösungen an sich nicht oder jedenfalls nur langsam und unvollständig kuppeln, die Fähigkeit zur raschen und glatten Kuppelung aber erlangen, wenn sie angesäuert und dadurch wieder in Diazoverbindungen zurückgeführt werden. Die

---

[1] STRECKER u. RÖMER, Ber. **4**, 784 (1871). — E. FISCHER, Ann. **190**, 71 (1877). — V. MEYER u. LECCO, Ber. **16**, 2976 (1883).

[2] KOENIGS u. CARL, Ber. **23**, 2672 Anm. (1890). — BAMBERGER u. MEIMBERG, Ber. **26**, 497 (1893).

[3] ERDMANN, Ann. **272**, 144 (1893).

[4] GRIESS, Ber. **9**, 132 (1876). — LOCHER, Ber. **21**, 911 (1888). — Vgl. auch BAMBERGER u. STORCH, Ber. **26**, 477 Anm. (1893).

[5] SCHRAUBE u. SCHMIDT, Ber. **27**, 514 (1894). — BAMBERGER, ebenda, 679, 2582, 2939. — Vgl. auch HANTZSCH, ebenda, 1702, 2968.

[6] Nach gefl. Privatmittheilung von BAMBERGER hat indess auch GRIESS schon Isodiazokörper in Händen gehabt; die Verbindungen, welche er als p-Bromdiazobenzolkalium und freies p-Bromdiazobenzol beschreibt (Jb. **1866**, 452—453), sind nach BAMBERGER's Beobachtungen Isodiazokörper.

Umlagerung zu Isodiazokörpern erfolgt bei den einzelnen Diazoverbindungen mit verschiedener Leichtigkeit; während p-Nitrodiazobenzol von den verdünntesten Laugen schon bei -10^0 fast momentan, Diazobenzolsulfosäure schon durch kalte vierprocentige Natronlauge im Verlauf von 4—5 Minuten isomerisirt wird, bedarf das Diazobenzolkalium $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OK$ zur Umlagerung in Phenylnitrosaminkalium $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ der Einwirkung concentrirtester Kalilauge in der Wärme. (Ueber eine, von Hantzsch befürwortete stereochemische Deutung der Umlagerung vgl. S. 303.)

Die Tendenz der Diazogruppe, in alkalischer Lösung die Nitrosaminform anzunehmen, wird ferner durch Versuche von v. Pechmann u. Frobenius[1] und von Wohl[2] illustrirt; lässt man auf alkalische Diazolösungen Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$ oder Essigsäureanhydrid einwirken, so entstehen die Benzoyl- bezw. Acetylderivate der Nitrosamine, z. B. aus Diazotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot OH$ das Nitrosoacettoluid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NO$. Die Umlagerung scheint unter diesen Umständen leichter als durch Alkaliwirkung allein einzutreten, wenigstens erhält man aus Diazobenzol das Nitrosobenzanilid $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$ schon in der Kälte durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von etwa 12procentiger Kalilauge.

Eine Folge dieser Umlagerung ist wohl auch die Bildung von Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$, welche als Hauptreaction (neben der Bildung von Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl, Azobenzol, Phenylisonitril) bei der Oxydation des Diazobenzols in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid oder Kaliumpermanganat[3] erfolgt (vgl. S. 184).

Unter den Reactionen der Diazoverbindungen, welche ohne Stickstoffabgabe verlaufen, sei auch noch an die Bildung von Diazoimiden (Näheres vgl. dort) aus Diazoperbromiden und Ammoniak[4] (vgl. S. 284), sowie durch Einwirkung von Diamid auf Diazobenzolsalze[5]:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_4H + N_2H_4 = C_6H_5 \cdot N\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right. + NH_4 \cdot HSO_4,$$

erinnert; lässt man letztere Reaction in alkalischer Lösung vor sich gehen, so erfolgt neben der Bildung von Diazoimiden in geringem Umfang Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NO + NH_2 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + N_3H + H_2O.$$

Diazobenzolimid erhält man auch fast quantitativ, wenn man eine Lösung von Diazobenzolsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat in Sodalösung einträgt[6] (vgl. auch S. 295):

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH + H_2N \cdot OH = C_6H_5 \cdot N_3 + 2H_2O.$$

[1] Ber. **25**, 3505 (1892); **27**, 651 (1894). [2] Ber. **25**, 3631 (1892).

[3] Bamberger u. Storch, Ber. **26**, 471 (1893). — Bamberger u. Landsteiner, ebenda, 482.

[4] Griess, Ann. **137**, 65 (1866).

[5] Noelting u. Michel, Ber. **26**, 88 (1893). — Curtius, ebenda, 1265, 1267, 1270.

[6] E. Fischer, Ann. **190**, 98 (1877).



Die Constitution der Diazoverbindungen[1].

Im Vorstehenden sind für die Erläuterung der Bildungsweise, Zusammensetzung und Reactionen von Diazoverbindungen Structurformeln, wie:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl, \quad C_6H_5 \cdot N{=}N{-}OK \text{ etc.},$$

benutzt worden, nach welchen die Diazokörper als Verbindungen erscheinen, deren Molecüle die Azogruppe:

$$-N{=}N-$$

einerseits in einen Benzolkern eingreifend, andererseits an ein anorganisches Radical gebunden enthalten. Diese Auffassung, welche von Kekulé in die Wissenschaft eingeführt ist und heute allgemein angenommen wird, soll nunmehr an der Hand des experimentellen Materials begründet werden.

Die Formeln, welche Griess zunächst den von ihm entdeckten Verbindungen beilegte und lange Zeit gegen Kekulé aufrecht erhielt, drückten eine wesentlich andere Anschauung von der Constitution der Diazoverbindungen aus. Nach ihnen sollte der Complex von zwei Stickstoffatomen nicht ein, sondern zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns vertreten, z. B.:

$$C_6H_4N_2.HCl, \quad C_6H_4N_2.KOH \text{ etc.}$$

Die Unwahrscheinlichkeit der Formulirung von Griess geht zunächst schon aus dem Umstand hervor, dass bei den zahllosen Umsetzungen der Diazokörper, die unter Stickstoffaustritt verlaufen, für den Stickstoff immer nur ein einwerthiger Rest in den Benzolkern eintritt und zwar immer an diejenige Stelle, welche die Amidgruppe vor der Diazotirung inne hatte. Wenn z. B. das Diazo-p-toluol die Formel $CH_3 \cdot C_6H_3N_2$ besässe, die bezüglich der Stellung in:

CH_3—(Benzolring)—N, ‖ N (Stickstoffpaar an benachbarten Kohlenstoffatomen) oder CH_3—(Benzolring)—N, ‖ N (Stickstoffpaar an nicht benachbarten Kohlenstoffatomen)

aufgelöst werden könnte, so müsste es sehr auffallend erscheinen, dass bei dem Uebergang von $CH_3 \cdot C_6H_3N_2$ in $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot X$ immer nur Paraderivate des Toluols, niemals Meta- oder Orthoderivate entstehen.

Die Formulirung von Griess wird aber überhaupt unmöglich durch

---

[1] Vgl.: Griess, Ann. **137**, 41 (1866). Ber. **9**, 1653 (1876). — Kekulé, Lehrbuch d. organ. Ch. Bd. II, S. 715 ff. (1866). — Strecker, Ber. **4**, 786 (1871). — Erlenmeyer, Ber. **7**, 1110 (1874). — Blomstrand, Ber. **8**, 51 (1875). — E. Fischer, Ann. **190**, 86, 100 (1877). — v. Pechmann, Ber. **25**, 3199, 3505 (1892). — Bamberger u. Storch, Ber. **26**, 472 (1893). — Bamberger u. Landsteiner, ebenda, 495. — Schraube u. Schmidt, Ber. **27**, 518 (1894). — Hantzsch, Ber. **27**, 1702 (1894). — Bamberger, Ber. **27**, 2582 (1894).

den Nachweis, dass auch fünffach substituirte Aniline in Diazoverbindungen übergeführt werden können[1]. So entstehen aus Tetrabromamidobenzolsulfosäuren $C_6Br_4(SO_3H)(NH_2)$, welche gar kein Wasserstoffatom des Benzolkerns unsubstituirt enthalten, Diazosulfosäuren ebenso wie aus Sulfanilsäure $C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$.

Es kann demnach als feststehend betrachtet werden, dass die aromatischen Diazoverbindungen nur ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch den Zweistickstoffcomplex vertreten enthalten (über die andersartige Structur der aliphatischen Diazosäureester vgl. Bd. I, S. 841—842). Zu beantworten bleibt nunmehr aber noch die Frage nach den inneren Bindungsverhältnissen dieses Zweistickstoffcomplexes selbst.

In dieser Beziehung sind den Kekulé'schen, heute allgemein üblichen Formeln zeitweilig andere Formeln von Blomstrand, Strecker und von Erlenmeyer entgegengestellt worden, nach denen das eine Stickstoffatom jenes Complexes als fünfwerthig, das andere als dreiwerthig angenommen wird. Dadurch gelangt man in Bezug auf die Bindungsart des anorganischen Radicals der Diazoverbindungen zu einer wesentlich verschiedenen Anschauung. Während letzteres nach den Kekulé'schen Formeln von dem aromatischen Radical durch beide Stickstoffatome getrennt erscheint:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot Cl, \quad C_6H_5\cdot N{:}N\cdot OK,$$

wäre es bei Annahme eines[2] fünfwerthigen Stickstoffatoms zugleich mit dem aromatischen Radical an dieses fünfwerthige Stickstoffatom gebunden:

$$C_6H_5—\overset{v}{N}\begin{cases}\equiv N\\ —Cl\end{cases}, \qquad C_6H_5—\overset{v}{N}\begin{cases}\equiv N\\ —OK\end{cases}.$$

Die Formeln von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer besitzen zwar den Vorzug, dass sie die Bildung von Diazosalzen durch Diazotirung von Aminsalzen:

$$C_6H_5\cdot\overset{v}{N}\begin{cases}H\\ H\\ H\\ Cl\end{cases} + \begin{matrix}O\\ OH\end{matrix}\!\!>\!N = 2H_2O + C_6H_5\cdot\overset{v}{N}\begin{cases}\equiv N\\ —Cl\end{cases}$$

sehr durchsichtig interpretiren; auch erklären sie die unter Stickstoffabgabe verlaufenden Reactionen gleich gut, wie die Kekulé'schen Formeln, z. B.:

$$C_6H_5—N\begin{cases}\equiv N\\ —Cl\end{cases} = C_6H_5\cdot Cl + N_2.$$

---

[1] Vgl.: Limpricht u. Beckurts, Ber. **10**, 1537 (1877). — Langfurth, Ann. **191**, 205 (1878). — Heinzelmann u. Spiegelberg, Ann. **197**, 305, 314 (1879).

[2] Formeln mit zwei fünfwerthigen Stickstoffatomen, wie $C_6H_5\cdot N\equiv N\cdot Cl$, führen in allen wesentlichen Punkten zu den gleichen Consequenzen, wie die Kekulé'schen Formeln, und brauchen daher nicht besonders discutirt zu werden. Bamberger (Privatmittheilung) zieht sie neuerdings den gewöhnlichen Formeln vor, um den sehr stark basischen Charakter der Diazoradicale zu erklären; stark basische Radicale enthalten ja in der Regel das betr. Elementaratom in einer höheren Valenzstufe.

Für die Erklärung der sonstigen Umwandlungen von Diazokörpern — namentlich der Kuppelungsreactionen — aber bieten sie lediglich Nachtheile; das Combinationsprodukt aus Diazobenzol und Dimethylanilin z. B. — und alle analog aus tertiären Aminen gebildeten Verbindungen — enthält zweifellos die beiden aromatischen Reste durch zwei Stickstoffatome von einander getrennt, entspricht also der Formel:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2,$$

welche sich aus der Kekulé'schen Diazobenzolformel sofort ergiebt:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2;$$

denn es kann durch Reduction zu Anilin und Amidodimethylanilin:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 4H = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

gespalten werden. Im Sinne der Formeln von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer dagegen sollte man bei der Kuppelung die Bildung einer durchaus anders constituirten Verbindung:

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}\equiv N \\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}\equiv N \\ \diagdown C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$$

erwarten, welche bei der Reduction in wesentlich verschiedener Weise — nämlich in Ammoniak und Dimethylamido-diphenylamin — zerfallen müsste.

Zur Widerlegung der Formeln von Blomstrand, Strecker u. Erlenmeyer wird häufig die Versuchsreihe E. Fischer's, welche vom Diazobenzol zum Phenylhydrazin führt, herangezogen. Das benzoldiazosulfonsaure Kalium (vgl. S. 286) erhält, wenn man seine Bildung aus Diazobenzolnitrat und Kaliumsulfit als einfache Umsetzung auffasst (vgl. S. 303), die Formel:

$$C_6H_5{-}\overset{v}{N}\begin{matrix}\diagup SO_3K \\ \equiv N\end{matrix};$$

dieses Salz geht nun durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in phenylhydrazinsulfosaures Kalium über, welches bei der Abspaltung des Sulforestes nunmehr Phenylhydrazin liefert; die so entstehenden Verbindungen würden im Sinne obiger Formulirung die Formeln:

$$C_6H_5 \cdot NH\begin{matrix}\diagup SO_3K \\ \diagdown NH\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot \overset{v}{N}H_2 \colon NH$$

erhalten. Die Formel, welche sich hiernach schliesslich für das Phenylhydrazin ergiebt, ist aber, wie S. 320—321 ausgeführt werden wird, unmöglich. Die Kekulé'schen Formeln dagegen:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot SO_3K \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$$

führen zu einer Constitutionsauffassung des Phenylhydrazins, welche durch sein Verhalten vollkommen gerechtfertigt wird.

Diese Schlüsse erscheinen aber heute weniger schlagend, als die oben zum Beweis der Kekulé'schen Formeln benutzte Combination zweier sehr einfach und glatt verlaufender Reactionen, die ein typisches Beispiel vieler analoger Vorgänge darstellen. Denn gegen die Annahme, dass das von E. Fischer zu seinen Versuchen benutzte stabile benzoldiazosulfosaure Kalium den Diazosalzen analog constituirt

ist, lassen sich heute Bedenken erheben, seitdem Hantzsch gezeigt hat, dass dieses Salz seine Entstehung erst einer Umlagerung des primär gebildeten labilen Salzes verdankt (vgl. S. 286). Selbst wenn man aber die Annahme zulässt, dass der Sulforest dieses Salzes noch (oder wieder? vgl. S. 303) an derselben Stelle gebunden ist, wie die Säurereste der Diazosalze, so ist doch zu bemerken, dass der Uebergang des jenen Formeln zufolge zunächst gebildeten „Pseudo"-Phenylhydrazins in wirkliches Phenylhydrazin:

$$C_6H_5\cdot\overset{V}{N}H_2\text{—}NH \longrightarrow C_6H_5\cdot NH\text{—}NH_2$$

nur eine Verschiebung der Bindungsverhältnisse durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms erfordern würde, wie sie ähnlich nach unseren heutigen Erfahrungen in sehr vielen Fällen als wirklich eintretend angenommen wird; das Vertrauen auf das Nichteintreten einer solchen Verschiebung im vorliegenden Falle erscheint demnach heute als zu unsichere Basis für einen Constitutionsbeweis.

Man ersieht aus dem S. 301 angeführten Beispiel und bei einer Durchsicht der S. 296 ff. besprochenen Reactionen leicht, dass die Kekulé'schen Formeln der Diazokörper in einfacher und übersichtlicher Weise die Darstellung jener Umwandlungen durch Gleichungen erlauben, während bei Benutzung der Formeln von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer häufig sehr unwahrscheinliche Atomverschiebungen angenommen werden müssen.

Die Kekulé'sche Anschauung ist daher seit etwa 15 Jahren für die Formulirung der Diazosäuresalze ganz allgemein angenommen worden. Für das hypothetische, freie Diazobenzol (vgl. S. 284) und das Diazobenzolkalium würde sie die Formeln:

$$C_6H_5\cdot N{=}N\text{—}OH \quad \text{und} \quad C_6H_5\cdot N{=}N\text{—}OK$$

bedingen. Verschiedene Beobachtungen aus den letzten Jahren (vgl. Abschnitt III dieses Kapitels) haben vorübergehend die Annahme gezeitigt, die Diazoverbindungen seien desmotrope Substanzen und reagirten in alkalischer und essigsaurer Lösung nach der „Nitrosaminformel", die im einfachsten Falle den Ausdruck:

$$C_6H_5\cdot NH\text{—}NO$$

findet. Diese Frage kann zur Zeit durch die S. 297—298 besprochene Entdeckung der Umlagerung von Diazoverbindungen als erledigt gelten; die „Isodiazoverbindungen" erscheinen nach den daselbst benutzten Formeln (vgl. dagegen S. 303) als die den Diazoverbindungen entsprechenden Nitrosamine; durch den Nachweis, dass das Diazobenzolkalium z. B. unter bestimmten Bedingungen in das von ihm durchaus verschiedene Phenylnitrosaminkalium übergeführt werden kann:

$$C_6H_5\text{—}N{=}N\text{—}OK \longrightarrow C_6H_5\text{—}NK\text{—}NO,$$

werden die Beziehungen von Diazoverbindungen zu Nitrosaminen aus dem Gebiet der Desmotropie in dasjenige der eigentlichen Isomerie gerückt.

Die Kekulé'sche Formulirung der Diazoverbindungen lässt bei Annahme gewisser Anschauungen über die räumliche Natur des Stickstoffatoms (Näheres vgl.

bei den Oximen der aromatischen Aldehyde und Ketone) die Existenz von structuridentischen, **stereoisomeren** Verbindungen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N \\ \| \\ X-N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5-N \\ \| \\ N-X \end{array}$$

Syn-Diazoverbindung — Anti-Diazoverbindung

als möglich erscheinen. In der That betrachtet HANTZSCH die Diazoverbindungen und Isodiazoverbindungen im Sinne dieser Formeln als structuridentisch und stereoisomer — eine Anschauung, für welche indess, wie BAMBERGER in überzeugender Weise nachgewiesen hat, zur Zeit durchaus keine genügenden Gründe vorliegen. Als einzige Stütze für die Existenz von stereoisomeren Diazoverbindungen könnte man gegenwärtig allenfalls die beiden Salzreihen der Benzoldiazosulfosäure (vgl. S. 286) anführen, deren Structuridentität indess noch keineswegs feststeht. Abgesehen von den schon S. 286 angeführten Structurformeln, wäre es z. B. auch nicht undenkbar, dass hier eine Structurisomerie im Sinne der BLOMSTRAND-STRECKER-ERLENMEYER'schen Formeln einerseits und der KEKULÉ'schen Formeln andererseits vorläge:

$$C_6H_5-N\begin{cases} SO_3K \\ \equiv N \end{cases} \qquad\qquad C_6H_5-N=N-SO_3K\,;$$

labiles Salz — stabiles Salz

die Bildung des labilen Salzes würde sich nach den Gleichungen:

$$C_6H_5-N=N-NO_3 + K_2SO_3 = \begin{array}{c} C_6H_5-N-N\begin{cases} NO_3 \\ K \end{cases} \\ | \\ SO_3K \end{array}$$

$$= C_6H_5-N\begin{cases} \equiv N \\ SO_3K \end{cases} + KNO_3$$

erklären lassen, die Leichtigkeit, mit welcher es die Reactionen einerseits des Diazobenzols, andererseits der schwefligen Säure giebt, würde auf der leichten Abspaltbarkeit des Sulforestes vom fünfwerthigen Stickstoff:

$$C_6H_5-N\begin{cases} \equiv N \\ SO_3K \end{cases} + H_2O = C_6H_5-N\begin{cases} = N-OH \\ -H \\ SO_3K \end{cases}$$

$$= C_6H_5-N=N-OH + KHSO_3$$

beruhen, seine Umwandlung in das stabile Salz endlich durch die eben formulirten Vorgänge, denen sich eine erneute Combination im anderen Sinne:

$$C_6H_5-N=N-OH + KHSO_3 = C_6H_5-N=N-SO_3K + H_2O$$

anschliesst, zu Stande kommen.

II. Hydrazine.

Denkt man sich im Diamid NH_2-NH_2 (vgl. Bd. I, S. 841) die Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffreste R ausgetauscht, so gelangt man zu folgenden Möglichkeiten:

I. $R\cdot NH\cdot NH_2$. II. $\begin{matrix} R \\ R_I \end{matrix}\!>\!N\cdot NH_2$. III. $RHN-NHR_I$.

IV. $\begin{matrix} R \\ R_I \end{matrix}\!>\!N\cdot NH\cdot R_{II}$. V. $\begin{matrix} R \\ R_I \end{matrix}\!>\!N-N\!<\!\begin{matrix} R_{II} \\ R_{III} \end{matrix}$.

Unter diesen Derivaten des Diamids pflegt man als aromatische Hydrazine nur diejenigen zu bezeichnen, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsymmetrisch vertheilt enthalten (Formel I u. II).

Den Typus III dagegen repräsentiren, sofern sowohl R wie R_I aromatische Radicale sind, die bereits im vorigen Kapitel besprochenen aromatischen „Hydrazoverbindungen" (S. 271 ff.).

Verbindungen vom Typus IV und V mit symmetrisch vertheilten aromatischen Radicalen sind zur Zeit noch nicht bekannt.

Die aromatischen Hydrazine sind — ebenso wie die aliphatischen Vertreter der Klasse (vgl. Bd. I, S. 247—249) — von Emil Fischer[1] eingehend charakterisirt worden; E. Fischer darf als der eigentliche Erschliesser dieser Gruppe bezeichnet werden, wenn auch schon vor ihm als erste aromatische Hydrazinverbindung von Strecker u. Römer die p-Phenylhydrazinsulfosäure (S. 320) entdeckt war. Durch die Auffindung der aromatischen Hydrazine wurde der organischen Chemie eine der interessantesten Körperklassen zugeführt, deren Glieder sich der vielseitigsten Anwendung für die Synthese stickstoffhaltiger Körper fähig erwiesen; namentlich der einfachste Vertreter — das leicht darstellbare und seit einiger Zeit auch technisch gewonnene (vgl. S. 309) Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ — ist ein geradezu unschätzbares Reagens für den organisch arbeitenden Chemiker geworden; es sei daran erinnert, welche Dienste es bei Erforschung der Zuckerarten (Bd. I, S. 883 ff.) geleistet hat; seine Bedeutung für die Chemie der heterocyclischen Verbindungen wird später bei der Besprechung dieser Verbindungen hervortreten.

Bildung der aromatischen Hydrazine.

Sowohl die primären (Formel I auf S. 303), wie auch die secundären (Formel II) Hydrazine stellt man aus den entsprechend constituirten Aminen:

$$R \cdot NH_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\! > \! NH$$

dar, indem man ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch die Amidgruppe ersetzt. Dies wird in beiden Fällen durch Einwirkung von salpetriger Säure und darauf folgende Reduction möglich.

Da die primären aromatischen Amine durch salpetrige Säure diazotirt werden, so benutzt man mithin im ersten Falle die Diazoverbindungen als Zwischenprodukte. Die Reduction der letzteren zu Hydrazinen kann man für präparative Zwecke nach zwei Methoden vornehmen. Entweder man reducirt die Diazochloride in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür[2] und erhält die Hydrazine direct:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + 4H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2.HCl.$$

[1] Ber. 8, 589 (1875). Ann. 190, 67 (1877).

[2] V. Meyer u. Lecco, Ber. 16, 2976 (1883).



Oder man setzt zunächst die Diazosalze mit Alkalisulfiten zu diazosulfonsauren Salzen (vgl. S. 285—286) um, reducirt diese durch überschüssiges Sulfit oder besser Zinkstaub und Essigsäure zu hydrazinsulfosauren Salzen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K + 2H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K,$$

und spaltet letztere durch Kochen mit Salzsäure[1]:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K + H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + KHSO_4;$$

diese Reactionsfolge lässt sich ohne Isolirung der Zwischenprodukte in einer Operation ausführen. Welche der beiden Methoden (vgl. unten die Vorschriften) vortheilhafter ist, hängt von den zur Verarbeitung gelangenden Mengen und der Natur des Amins ab[2].

Auch kann man die Diazoverbindungen zunächst mit Aminen zu Diazoamidoverbindungen paaren und letztere in kalter alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure reduciren[3], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 4H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

In Form ihrer Sulfosäurederivate — „Sulfazide" — entstehen die Hydrazine, wenn man ein primäres Amin in Alkohol, der mit schwefliger Säure gesättigt ist, auflöst und dann salpetrige Säure einwirken lässt[4]; so erhält man z. B. aus Anilin das Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

Im zweiten Fall — bei der Umwandlung secundärer Amine in secundäre Hydrazine — benutzt man als Zwischenprodukte die Nitrosamine (vgl. S. 182), welche im Sinne der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N \cdot NO + 4H = (C_6H_5)_2N \cdot NH_2 + H_2O$$

reducirt werden[5]; diese Reduction kann durch Anwendung von Natriumamalgam oder von Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bewirkt werden; letzteres Reductionsmittel wird gewöhnlich angewendet; vgl. Bd. I, S. 247.

Darstellung von Phenylhydrazin mittelst Zinnchlorür. Man fügt zu 100 g concentrirter Salzsäure unter Umrühren 10 g Anilin, kühlt den dadurch entstandenen Brei von salzsaurem Anilin von aussen mit Eis und lässt dazu langsam eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 g Wasser so lange unter stetem Umrühren hinzufliessen, bis in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Man versetzt nun die so erhaltene Diazolösung unter Umrühren mit einer durch Eis abgekühlten Lösung von 60 g Zinnchlorür in 50 ccm concentrirter Salzsäure und saugt nach einstündigem Stehen das jetzt reichlich abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin ab, zersetzt es darauf mit überschüssiger Natronlauge und nimmt das freie Phenylhydrazin mit Aether auf; nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat verdampft man den Aether und destillirt das rückständige Phenylhydrazin (am besten im Vacuum).

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 71 ff. (1877). — Vgl. auch Reychler, Ber. **20**, 2463 (1887).
[2] Vgl. E. Fischer, Ber. **17**, 572 Anm. (1884).
[3] E. Fischer, Ann. **190**, 77 (1877).
[4] Vgl.: Koenigs, Ber. **10**, 1531 (1877). — Limpricht, Ber. **20**, 1238 (1887).
[5] E. Fischer, Ann. **190**, 146 ff. (1877).

Darstellung von Phenylhydrazin mittelst Natriumsulfit. Man diazotirt eine Lösung von 50 g Anilin in $2^1/_2$ Mol. HCl und 300 g Wasser mit der berechneten Menge Natriumnitrit, giesst die Diazolösung in eine kalte, möglichst gesättigte Lösung von $2^1/_2$ Mol. Na_2SO_3, erwärmt nunmehr das Gemisch der beiden Lösungen und versetzt es mit Zinkstaub und etwas Essigsäure, bis es farblos geworden ist; jetzt filtrirt man heiss vom Zinkstaub ab und versetzt es heiss mit $^1/_3$ Volum rauchender Salzsäure; das nun abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin wird nach dem Erkalten abgesogen und ebenso, wie in der vorigen Vorschrift, weiter verarbeitet.

Eigenschaften und Verhalten der primären und secundären, aromatischen Hydrazine.

Die aromatischen Hydrazine sind farblose Verbindungen, theils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, theils krystallinisch; sie besitzen schwach aromatischen Geruch, sind in Wasser etwas löslich, fast unlöslich in concentrirten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die primären aromatischen Hydrazine sind ausgeprägte einsäurige Basen, welche mit Mineralsäuren und einigen organischen Säuren beständige und gut krystallisirende Salze bilden, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2.HCl$. Im Gegensatz zu dem Verhalten der primären aliphatischen Hydrazine (vgl. Bd. I, S. 249) gelingt die Bildung von Salzen mit zwei Aequivalenten Säure, wie etwa $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2.2HCl$, bei ihnen nicht. Auch die secundären aromatischen Hydrazine, wie $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$, sind einsäurige Basen, deren Salze indess durch Wasser theilweise zersetzt werden.

Während man die Salzbildung mit Säuren wohl sicher der Amidgruppe zuschreiben darf, ist andererseits das Wasserstoffatom der Imidgruppe in den primären Hydrazinen durch Alkalimetalle ersetzbar[1]. In erwärmtem Phenylhydrazin löst sich metallisches Natrium leicht unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Anilin auf, indem der zunächst entwickelte Wasserstoff einen Theil des Phenylhydrazins spaltet:

$$2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2Na = 2C_6H_5 \cdot NNa \cdot NH_2 + 2H,$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2H = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_3.$$

Nach dem Abdestilliren des Anilins bleibt das Natriumphenylhydrazin als gelbrothe, durchsichtige Masse zurück, welche unter trockenem Aether oder Benzol zerrieben werden kann, an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht, mit Wasser sofort Phenylhydrazin und Natronhydrat liefert und mit Alkylhalogenen unsymmetrische Alkylderivate des Phenylhydrazins, wie $(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot NH_2$, bildet.

Sehr empfindlich sind die Hydrazine gegen Oxydationsmittel; infolge ihrer leichten Oxydirbarkeit werden sie zu stark reducirenden Agentien; Phenylhydrazin reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung. Als erste Oxydationsprodukte der pri-

[1] A. Michaelis, Ber. **19**, 2448 (1886); **20**, 43 (1887).

mären Hydrazine kann man die entsprechenden Diazoverbindungen erwarten, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2O = C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH + H_2O;$$

in der That kann man durch vorsichtige Oxydation mit Quecksilberoxyd Phenylhydrazinsulfat theilweise in Diazobenzolsulfat umwandeln[1] (vgl. auch die Einwirkung von Brom, S. 282). Oxydirt man Hydrazine mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid, so wird unter geeigneten Bedingungen aller Stickstoff gasförmig entwickelt, und es entsteht der dem Hydrazin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff[2], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + Cu_2O + N_2 + 2H_2SO_4;$$

diese Reaction bietet einerseits ein Mittel, von Aminen durch Eliminirung der Amidgruppe zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen (vgl. S. 291); andererseits ermöglicht sie eine quantitative Bestimmung der Hydrazine durch Messung des entwickelten Stickstoffes[3]. Auch Wasserstoffsuperoxyd[4] bildet Benzol (neben Diazobenzolimid) aus Phenylhydrazin. Desgleichen wirkt Phenylhydrazin unter theilweisem Uebergang in Benzol stark reducirend auf Nitro-Verbindungen ein[5], indem es dieselben zu Amidoverbindungen reducirt. Auch Nitroso-Verbindungen[6] werden durch Phenylhydrazin in Reductionsprodukte übergeführt.

Auf einer primär eintretenden Oxydation zu Diazoverbindungen beruht wahrscheinlich die Möglichkeit, den Hydrazinrest unter gewissen Bedingungen — ähnlich wie die Diazogruppe (vgl. S. 291—293) — gegen die Halogene oder Cyan auszuwechseln. So erhält man Chlorbenzol in vorzüglicher Ausbeute, wenn man eine heisse salzsaure Lösung von Phenylhydrazin zu einer heissen Kupfersulfatlösung fliessen lässt[7]; Brombenzol entsteht bei der Reaction zwischen Perbromaceton und Phenylhydrazin[8], Jodbenzol bei der Einwirkung von überschüssigem Jod[9] auf Phenylhydrazin:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 4J = C_6H_5 \cdot J + N_2 + 3HJ.$$

Andersartig sind die Oxydationsprodukte der secundären Hydrazine[10]; bei vorsichtiger Oxydation erhält man die Tetrazone (vgl. auch Bd. I, S. 248), bei stärkerer Oxydation unter Stickstoff-Entwickelung secundäre Amine, z. B.:

$$2(C_6H_5)_2N \cdot NH_2 + O = 2(C_6H_5)_2NH + N_2 + H_2O.$$

---

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 99 (1877).

[2] Baeyer, vgl. Haller, Ber. **18**, 90, 92 (1885). — Zincke, Ber. **18**, 786 (1885).

[3] Gallinek u. V. v. Richter, Ber. **18**, 3177 (1885). — Strache, Monatsh. **12**, 524 (1891). — Strache u. Kitt, Monatsh. **13**, 316 (1892).

[4] Wurster, Ber. **20**, 2633 (1887).

[5] Vgl. Barr, Ber. **20**, 1497 (1887).

[6] Vgl. O. Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 2609 (1888); **22**, 622 (1889).

[7] Gattermann u. Hölzle, Ber. **25**, 1074 (1892).

[8] Levy u. Jedlicka, Ber. **20**, 2318 (1887).

[9] E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**, 115 (1887). Vgl. auch E. Fischer, Ann. **190**, 145 (1877).

[10] Vgl. E. Fischer, Ann. **190**, 182 (1877).

Im Gegensatz zu den primären Hydrazinen reduciren secundäre Hydrazine FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme[1].

Weit beständiger sind die Hydrazine gegen Reductionsmittel; bei energischer Reduction — z. B. bei anhaltender Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure[2] — werden sie indess doch an der Stelle der Stickstoffbindung gespalten, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2H = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_3;$$

auf einer solchen Umwandlung beruht auch die oxydirende Wirkung, welche sie auf Verbindungen mit der Gruppe:

$$-CO-CH(OH)-$$

— z. B. Zuckerarten — bei der Bildung der Osazone ausüben (vgl. Bd. I, S. 871, 872, 883—884).

Nascirende, salpetrige Säure[3] erzeugt bei der Einwirkung auf gut gekühlte Lösungen der Salze primärer Hydrazine sehr unbeständige Nitrosoderivate, wie $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$, welche bei gelindem Erwärmen mit Alkalien in Wasser und Diazoimide zerfallen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N\langle^{NH_2}_{NO} = C_6H_5N\langle^{N}_{N} + H_2O;$$

lässt man die salpetrige Säure bei Gegenwart überschüssiger Säure und bei höherer Temperatur auf die Hydrazine wirken, so wird das primär gebildete Nitrosoderivat sofort in ein Diazoimid umgewandelt. — Aus secundären Hydrazinen erzeugt salpetrige Säure Nitrosamine unter Entwickelung von Stickoxydul — eine Reaction, die wahrscheinlich durch Gleichungen folgender Art zu erklären ist:

$$(C_6H_5)_2N \cdot NH_2 + NO \cdot OH = (C_6H_5)_2N \cdot NO + NH_2(OH),$$
$$NH_2(OH) + NO \cdot OH = N_2O + 2H_2O.$$

Der Einwirkung von salpetriger Säure ähnlich ist diejenige der Diazoverbindungen[4]; in verdünnter essigsaurer Lösung bildet sich aus Diazobenzol und Phenylhydrazin ein unbeständiges Combinationsprodukt $C_{12}H_{12}N_4$:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{12}H_{12}N_4 + H_2O;$$

in mineralsaurer Lösung erhält man Diazobenzolimid und Anilin:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N_3 + H_2O + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

Phenylhydrazin[5] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ ist — frisch destillirt — ein fast farbloses Oel, erstarrt beim Abkühlen in tafelförmigen, glasglänzenden Krystallen, schmilzt bei $+17 \cdot 5^0$, siedet unter 750 mm Druck bei 241^0 bis 242^0, indem es eine geringe Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak erleidet, destillirt im Vacuum völlig unzersetzt, ist mit Wasser-

[1] E. FISCHER, Ann. **190**, 156 (1877).
[2] E. FISCHER, Ann. **239**, 248 (1887).
[3] E. FISCHER, Ann. **190**, 89, 158, 181 (1877).
[4] E. FISCHER, Ann. **190**, 94, 161 (1877). — WOHL, Ber. **26**, 1587 (1893).
[5] E. FISCHER, Ann. **190**, 81 (1877); **236**, 198 (1886). Ber. **26**, 19 (1893). — BERTHELOT, Compt. rend. **119**, 5 (1894).

dämpfen etwas schwerer, als Anilin, flüchtig, färbt sich an der Luft leicht braun und besitzt bei 23° das spec. Gew. 1·097. Es löst sich wenig in Wasser, bildet damit ein bei + 24·1° schmelzendes, krystallisirtes Hydrat $2C_6H_8N_2.H_2O$, löst sich fast gar nicht in concentrirter Kalilauge, aber sehr leicht in den wässrigen Lösungen gewisser Alkalisalze, wie sulfin- und sulfonsauren Salzen, Seifen etc.[1]. Seit einigen Jahren wird es technisch aus diazotirtem Anilin mittelst der Sulfitmethode (vgl. S. 305, 306) hergestellt und in grossen Mengen für die Darstellung des Antipyrins (s. dort) verwendet; in Form seiner Sulfosäure (vgl. S. 320) dient es auch zur Herstellung der Tartrazin-Farbstoffe. Das käufliche Präparat reinigt man am besten durch mehrmaliges Ausfrieren aus dem doppelten Volum Aether bei ca. — 10°. Innerlich eingenommen wirkt Phenylhydrazin als heftiges Gift[2]; auch erzeugt es bei Berührung mit der Haut unangenehme Entzündungen, sodass beim Arbeiten mit Phenylhydrazin Vorsicht geboten ist. Von den Salzen[3] des Phenylhydrazins wird das Chlorhydrat $C_6H_5·NH·NH_2.HCl$ zuweilen benutzt, es bildet farblose, seidenglänzende Blättchen, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich, in rauchender Salzsäure fast unlöslich, aus heissem Alkohol krystallisirbar, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar.

Tolylhydrazine[4] $CH_3·C_6H_4·NH·NH_2$. Orthotolylhydrazin schmilzt bei 59°, Metatolylhydrazin ist flüssig, Paratolylhydrazin schmilzt bei 61° und siedet unter geringer Zersetzung bei 240—244°.

Diphenylhydrazin[5] $(C_6H_5)_2N·NH_2$ bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 34·5°, ist bei gewöhnlichem Druck nur theilweise unzersetzt flüchtig, siedet bei 40—50 mm gegen 220° und ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich; in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wird es von Fehling'scher Lösung selbst beim Kochen kaum angegriffen. Mit Zuckerarten bildet es schwer lösliche, schön krystallisirende Hydrazone.

Alkylderivate der Hydrazine.

Unter den Monalkylderivaten hat man unsymmetrisch und symmetrisch constituirte zu unterscheiden, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>N·NH_2\ (\alpha) \quad \text{und} \quad C_6H_5·NH·NH·C_2H_5\ (\beta).$$

[1] R. Otto, Ber. **27**, 2131 (1894).

[2] Hoppe, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 34 (1884).

[3] E. Fischer, Ann. **190**, 83 (1877). — Förster, Ber. **24**, 3763 (1891). — W. Wislicenus u. Scheidt, Ber. **24**, 3006, 4210 (1891). — De Vries u. Holleman, Rec. trav. chim. **10**, 228 (1891). — Schjerning, J. pr. [2] **47**, 80 (1892). — Schlömann, Ber. **26**, 1021 (1893). — Thieme, Ann. **272**, 209 (1892). — De Vries, Ber. **27**, 1521 (1894). — Broche, J. pr. [2] **50**, 113 (1894).

[4] E. Fischer, Ber. **9**, 890 (1876). — Gallinek u. V. v. Richter, Ber. **18**, 3175 (1885). — E. Fischer u. Bäsler, Ann. **212**, 338 (1882). — Buchka u. Schachtebeck, Ber. **22**, 841 (1889).

[5] E. Fischer, Ann. **190**, 174 (1877). — Stahel, Ann. **258**, 242 (1890). — Overton, Ber. **26**, 19 (1893).

Für die Darstellung der unsymmetrisch constituirten α-Alkylhydrazine bietet sich ein sehr bequemer Weg in der Reduction der Nitrosamine von Monalkylanilinen[1], z. B:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot NO + 4H = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot NH_2 + H_2O;$$

auch die Umsetzung des Natriumphenylhydrazins mit Halogenalkylen[2,3] führt in expeditiver Weise zu ihrer Gewinnung. Zu ihrer Trennung von secundären Anilinen und primären Hydrazinen kann man mit Vortheil die Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Benzol und Aether benutzen, welche im Gegensatz zu der Unlöslichkeit der Chlorhydrate von primären Hydrazinen und secundären Anilinen steht[3].

Bei der Umsetzung des Phenylhydrazins selbst mit Halogenalkylen bilden sich die α- und β-Derivate neben einander, die α-Derivate aber stets in überwiegender Menge[4]. Um aus dem Gemisch die symmetrisch constituirten β-Derivate zu isoliren, benutzt man ihre Eigenschaft, durch Quecksilberoxyd zu gemischten fett-aromatischen Azoverbindungen, wie $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_2H_5$, oxydirt zu werden, welche in Folge ihrer Flüchtigkeit und ihrer Indifferenz gegen Säuren leicht von den übrigen Produkten getrennt werden können und durch Reduction:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_2H_5 + 2H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$$

wieder in das ursprüngliche β-Alkylhydrazin zurückgeführt werden.

Die α-Alkylhydrazine liefern bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Tetrazone

$$2(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH_2 + 2O = (C_6H_5)(CH_3)N \cdot N:N \cdot N(CH_3)(C_6H_5) + 2H_2O,$$

sofern ihr Alkylrest gesättigt ist. Das Allylphenylhydrazin $(C_6H_5)(C_3H_5)N \cdot NH_2$ dagegen liefert zwar bei der Oxydation mit Eisenchlorid gleichfalls ein Tetrazon, wird aber von Quecksilberoxyd in andersartiger Weise verändert[5].

Wenn man die α-Alkylhydrazine durch Erhitzen mit Ameisensäure formylirt, die Formylverbindung als Natriumsalz mit Halogenalkylen umsetzt und aus dem so entstandenen Dialkyl-formyl-hydrazin mit rauchender Salzsäure in alkoholischer Lösung die Formylgruppe wieder abspaltet, so gelangt man zu Dialkyl-Derivaten der Hydrazine[6], z. B.:

$$(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH_2 \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH \cdot CHO \longrightarrow$$
$$(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N(CH_3)(CHO) \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH(CH_3).$$

Diese liefern bei der Behandlung mit Alkylhalogenen zwar als Hauptprodukte quaternäre Azoniumverbindungen (vgl. S. 311), daneben aber auch Trialkylhydrazine[6], wie $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N(CH_3)_2$.

---

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 150 (1877).

[2] A. Michaelis, Ber. **19**, 2450 (1886).

[3] Philips Ber. **20**, 2485 (1887).

[4] E. Fischer u. Ehrhard, Ann. **199**, 325 (1879). — A. Michaelis u. Claessen, Ber. **22**, 2233 (1889). — Paal u. Bodewig, Ber. **25**, 2896 (1892).

[5] Michaelis u. Claessen, Ber. **22**, 2235 (1889); **26**, 2174 (1893).

[6] Harries, Ber. **27**, 696 (1894).

Diejenigen alkylirten Hydrazine, welche nur ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, also Verbindungen wie:

$(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot NH_2$ und $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH \cdot CH_3$,

addiren leicht ein Molecül Halogenalkyl und bilden quaternäre, den Ammoniumverbindungen analoge Verbindungen, die man als Azoniumverbindungen[1,2] bezeichnet, z. B. $(C_6H_5)(C_2H_5)_2\overset{V}{N}Br \cdot \overset{III}{N}H_2$. Dagegen tritt bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das zweifach tertiäre Phenyltrimethylhydrazin $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N(CH_3)_2$ theilweise Spaltung in Dimethylanilin und ein aliphatisches Amin ein; das vollständig alkylirte Phenylhydrazin zeigt also eine bemerkenswerthe Neigung, an der Stelle der Stickstoffbindung zu zerfallen.

α-**Methylphenylhydrazin**[3,4] $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH_2$ ist flüssig, siedet unter schwacher Entwickelung von Ammoniak bei 227° unter 745 mm Druck (also niedriger als Phenylhydrazin, vgl. einen ähnlichen Fall der Siedepunktserniedrigung durch Methylirung bei den Methylderivaten des Harnstoffs Bd. I, S. 1055); unter 35 mm siedet es unzersetzt bei 131° (corr.) — β-**Methylphenylhydrazin**[4,5] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ (Benzol-hydrazo-methan) wird am besten durch Kochen von Antipyrin mit alkoholischem Kali gewonnen und stellt ein farbloses, wenig beständiges Oel dar, das sich an der Luft sehr rasch durch theilweise Oxydation zu Benzol-azo-methan gelb färbt. — **Dimethylphenylhydrazin**[1] $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH(CH_3)$ ist flüssig, siedet unter 7 mm Druck bei 93—94°, reducirt Fehling'sche Lösung selbst nach längerem Kochen nur sehr wenig, Silbernitrat dagegen schon in der Kälte und liefert mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung. — **Trimethylphenylhydrazin**[1] $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N(CH_3)_2$ ist ein farbloses, eigenthümlich nach Cedernholz riechendes Oel, siedet unter 8 mm Druck bei 93—94° und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, ammoniakalische Silberlösung aber in der Kälte. — **Trimethylphenylazoniumjodid**[1] $(C_6H_5)(CH_3)_2\overset{V}{N}J \cdot NH(CH_3)$ ist in Wasser leicht löslich, schiesst aus warmem Alkohol in blättrigen Krystallen an, die sich oberhalb 80° zu bräunen anfangen und bei 145° schmelzen, und liefert nach der Zersetzung mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalische, krystallinische Base.

α-**Aethylphenylhydrazin**[6,7] $(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot NH_2$ siedet unzersetzt bei 230—232° — β-**Aethylphenylhydrazin**[7] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$ (Benzol-hydrazo-äthan) ist ein farbloses, unzersetzt destillirbares Oel; sein saures Oxalat $C_8H_{12}N_2 . C_2H_2O_4$ ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Blättchen. — **Diäthylphenylazoniumbromid**[8] $(C_6H_5)(C_2H_5)_2\overset{V}{N}Br \cdot NH_2$ krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen kurzen Prismen, ist in Wasser sehr leicht, in concentrirten Alkalien sehr schwer, in Aether nicht löslich, wird von Alkalien nicht verändert, durch Silberoxyd und Silbersalze leicht entbromt, reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme nicht und wird bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in Diäthylanilin, Ammoniak und Bromwasserstoff gespalten (vgl. S. 320).

---

[1] Harries, Ber. **27**, 696 (1894). [2] E. Fischer, Ann. **190**, 102 (1877).
[3] E. Fischer, Ann. **190**, 150 (1877); **236**, 198, (1886).
[4] Tafel, Ber. **18**, 1741, 1744 (1885).
[5] Knorr u. Taufkirch, Ber. **25**, 771 (1892).
[6] E. Fischer, Ber. **8**, 1642 (1875). — A. Michaelis, Ber. **19**, 2450 (1886).
[7] E. Fischer u. Ehrhard, Ann. **199**, 325 (1879).
[8] E. Fischer, Ann. **190**, 102 (1877). Ber. **17**, 2842 (1884).

Aldehyd- und Ketonderivate der Hydrazine.

Diejenigen Hydrazine, welche eine nicht substituirte Amidgruppe enthalten, reagiren sehr leicht auf Carbonylverbindungen[1] im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + CO\langle \quad = \quad H_2O + C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\langle \;;$$

die so entstehenden Verbindungen werden **Hydrazone** genannt, auf ihre Bedeutung zur Charakterisirung von Carbonylverbindungen ist schon in Bd. I, S. 389 u. 392 hingewiesen. Die Hydrazone stehen in naher Beziehung zu Verbindungen, welche durch Combination von Diazokörpern mit gewissen aliphatischen Verbindungen entstehen; sie sind daher mit diesen Verbindungen im Abschnitt III dieses Kapitels (S. 321 ff.) zu einer besonderen Gruppe zusammengefasst.

Säurederivate der Hydrazine.

Diejenigen Säurederivate der Hydrazine, welche den Hydrazinrest an Stelle der Säurehydroxylgruppe eingeführt enthalten, wie

$$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \quad \text{oder} \quad CH_3\cdot CO\cdot \overset{\overset{\displaystyle NH_2}{|}}{N}\cdot C_6H_5,$$

werden **Hydrazide** genannt. Verbindungen dagegen, welche durch Austausch eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms gegen einen Hydrazinrest entstehen, wie:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H \quad \text{oder} \quad C_6H_5\cdot \overset{\overset{\displaystyle NH_2}{|}}{N}\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$

bezeichnet man als **Hydrazidosäuren.**

Es sind zunächst die Hydrazide einiger unorganischen Säuren — nämlich der schwefligen Säure und der Schwefelsäure — als wichtig hervorzuheben.

Thionylverbindungen der Hydrazine[2], wie $C_6H_5\cdot NH\cdot N:SO$, können nach verschiedenen Methoden gewonnen werden. So fällt, wenn man schweflige Säure in eine Benzollösung von Phenylhydrazin einleitet, zunächst ein Additionsprodukt[3] $(C_6H_5\cdot N_2H_3)SO_2$ als weisse krystallinische Masse aus, welches beim Erhitzen unter Bildung von Wasser und Thionylphenylhydrazon zerfällt:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + SO_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:SO + H_2O;$$

letztere Verbindung entsteht auch direct, wenn man in die auf etwa 75° erwärmte Benzollösung des Phenylhydrazins Schwefeldioxyd leitet;

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 134 (1877).

[2] A. Michaelis, Ber. **22**, 2228 (1889); **24**, 751 (1891). — Michaelis u. Ruhl, Ber. **23**, 474 (1890). Ann. **270**, 114 (1891).

[3] Vgl. auch E. Fischer, Ann. **190**, 124 (1877).

erwärmt man aber die concentrirte Lösung zum lebhaften Sieden und setzt das Einleiten lange fort, so erhält man im Sinne der Gleichung:

$$3C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2SO_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 3N_2 + 4H_2O + C_6H_6$$

Phenyldisulfid als Hauptprodukt. Die Thionylhydrazone entstehen ferner durch Umsetzung von Hydrazinen mit Thionylchlorid $SOCl_2$ oder Thionylanilin $C_6H_5 \cdot N:SO$ (vgl. S. 181). Sie sind meistens durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig und zerfallen mit Alkali leicht in das entsprechende Hydrazin und schwefligsaures Salz.

Thionylphenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:SO$ bildet dicke, schwefelgelbe Prismen, schmilzt bei 105° und ist in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich. Bei höherem Erhitzen zersetzt es sich unter lebhafter Entwickelung von Stickstoff und etwas Schwefeldioxyd und unter Bildung von Phenylsulfid und Phenyldisulfid. Von verdünnter Salzsäure wird es fast gar nicht, von heisser concentrirter Salzsäure nur sehr allmählich angegriffen. Versetzt man seine ätherische Lösung mit Brom, so scheidet sich sofort reichlich Diazobenzolperbromid $C_6H_5 \cdot N_2Br_3$ aus (vgl. S. 282).

Als halbseitige Hydrazide der Schwefelsäure erscheinen die Hydrazidosulfosäuren[1], wie:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot OH,$$

deren Salze bei der Reduction der diazosulfosauren Salze entstehen und häufig als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Hydrazinen benutzt werden (vgl. S. 305). Man kann sie auch — von den Hydrazinen ausgehend — gewinnen, indem man die Hydrazine mit Kaliumpyrosulfat:

$$4C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2K_2S_2O_7 = 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K + K_2SO_4 + (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_3)_2SO_4$$

oder mit Amidosulfonsäure:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot SO_3H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$$

erhitzt.

Phenylhydrazidosulfonsaures Kalium $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K$ (Benzolhydrazosulfonsaures Kalium) krystallisirt aus Wasser in farblosen Schuppen mit 1 Mol. H_2O, wird bei 120° wasserfrei, reducirt Silbernitratlösung sofort zu metallischem Silber und wird von Quecksilberoxyd oder Kaliumbichromat zu benzoldiazosulfonsaurem Kalium (S. 286) oxydirt.

Die Hydrazide der Fettsäuren werden durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Säurehydrate, Säureanhydride, Säurechloride, Säureamide etc. erhalten, und zwar bildet bei dieser Reaction die Amidgruppe des Hydrazins den Angriffspunkt der Acylirung, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + OH \cdot CO \cdot CH_3 = H_2O + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3;$$

die gleichen, symmetrisch constituirten Acylderivate entstehen auch durch Spaltung der Formazylkörper bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot N:N \cdot C_6H_5 + H_2O + H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + CHO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

[1] Römer, Ztschr. Chem. **1871**, 481. — E. Fischer, Ann. **190**, 75, 97 (1877). — Paal u. Kretschmer, Ber. **27**, 1245 (1894).

Die Lösung dieser Phenylhydrazide in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid stark roth bis blauviolett[1] (BÜLOW'sche Reaction), während die Paratolylhydrazide eine Färbung hierbei nicht liefern[2]. Bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd in Chloroformlösung liefern diese, symmetrisch constituirten und daher gewissermassen als Hydrazoverbindungen aufzufassenden Hydrazide rothe, sehr unbeständige Oxydationsprodukte, welche sich leicht unter lebhafter Gasentwickelung zersetzen und wahrscheinlich die entsprechenden Diazoverbindungen darstellen:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot CH_3.$$

Alkalische Kupferlösung wird von den symmetrischen Hydraziden leicht reducirt; wendet man FEHLING'sche Lösung siedend an, so wird der Stickstoff der Hydrazide quantitativ abgespalten[3], indem durch das Alkali des Reagens zunächst wohl Verseifung des Hydrazids bewirkt wird; oxydirt man dagegen mit Kupferacetatlösung[4] oder ammoniakalischer Kupferlösung[5], so wird der Stickstoff nur theilweise entwickelt, und die Oxydation nimmt einen sehr eigenthümlichen Verlauf, der z. B. durch die folgende Gleichung erläutert wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + N_2 + H_2O + OH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Von Interesse ist auch die Einwirkung von Phosgen (bezw. Thiophosgen), welche im Sinne der Gleichung:

$$COCl_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH - N \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C \cdot CH_3 \\ OH \diagup \end{matrix} = 2\,HCl + \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \text{———} N \\ \qquad\qquad \| \\ CO \qquad C \cdot CH_3 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

zu Verbindungen der Biazolgruppe führt[6] (in obiger Gleichung ist für das Acetphenylhydrazid statt der gewöhnlichen Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ die desmotrope Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(OH) \cdot CH_3$ benutzt.)

Unsymmetrisch constituirte Hydrazide mit einem Säureradical erhält man aus dem symmetrischen Acetphenylhydrazid, wenn man dieses weiter acylirt und aus dem so entstandenen Diacylderivat durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure einen Säurerest wieder abspaltet[7], z. B.:

---

[1] BÜLOW, Ann. **236**, 195 (1886).

[2] v. PECHMANN u. RUNGE, Ber. **27**, 1697 Anm. (1894).

[3] STRACHE u. IRITZER, Monatsh. **14**, 33 (1893).

[4] TAFEL, Ber. **25**, 413 (1892). — BÖLSING u. TAFEL, ebenda 1551.

[5] GATTERMANN, JOHNSON u. HÖLZLE, Ber. **25**, 1075 (1892).

[6] M. FREUND u. GOLDSMITH, Ber. **21**, 2456 (1888). — M. FREUND u. KUH, Ber. **23**, 2821 (1890).

[7] O. WIDMAN, Ber. **26**, 945; **26 Ref.**, 816 (1893); **27**, 2964 (1894).

$$C_6H_5-NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + OH\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\cdot CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O,$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\cdot CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\cdot CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NH_2 + OH\cdot CO\cdot CH_3;$$

Symm. Formylphenylhydrazin[1] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CHO$ krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen Blättchen, schmilzt bei 140° und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkalien löslich.

Symm. Acetylphenylhydrazin[2] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ schmilzt bei 128·5° und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt. — **Unsymm. Acetylphenylhydrazin**[3] $(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot NH_2$ (Darstellung vgl. oben) wurde auch durch reducirende Spaltung von Acetylformazylwasserstoff:

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N\\C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}\!\!>CH + \begin{matrix}H_2O\\H_2\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH_2\\C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CHO\end{matrix}$$

erhalten (vgl. S. 313), schmilzt bei 125—126°, ist in heissem Wasser leicht löslich, in Alkalien unlöslich, bildet mit Säuren leicht lösliche, zum Theil zerfliessliche Salze, reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. — **Diacetylphenylhydrazin**[4] $(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot NH(CO\cdot CH_3)$ entsteht neben den beiden Monacetylderivaten bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium- oder besser Kalium-phenylhydrazin, das mit Aether übergossen und mässig abgekühlt ist; es schmilzt bei 106°, ist in Wasser sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich, reducirt FEHLING'sche Lösung und wird von Quecksilberoxyd in Chloroformlösung nicht verändert.

Manche Säuren reagiren mit Phenylhydrazin so leicht, dass sie schon in wässeriger Lösung beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin die Hydrazide abscheiden. Dies gilt namentlich von den mit Sauerstoff stark beladenen Säuren der Zuckergruppe[5], für deren Isolirung dieses Verhalten sehr wichtig ist (vgl. Bd. I, S. 768). Mit Lactonen reagirt Phenylhydrazin — analog wie Ammoniak (vgl. Bd. I, S. 762) — unter Addition zu Oxysäurehydraziden[6].

Amidin-ähnliche Säurederivate der Hydrazine werden, je nachdem sie zwei Hydrazinreste oder nur einen solchen enthalten:

$$-C\!\!<\begin{matrix}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix} \qquad -C\!\!<\begin{matrix}NH_2\\N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix},$$

als „Azidine"[7] oder „Amidrazone"[8] bezeichnet.

[1] JUST, Ber. **19**, 1201 (1886). — DE VRIES, Ber. **27**, 1521 (1894). — v. PECHMANN u. RUNGE, Ber. **27**, 1695 (1894).

[2] E. FISCHER, Ann. **190**, 129 (1877). — JUST, Ber. **19**, 1202 (1886). — v. PECHMANN u. WEHSARG, Ber. **21**, 2999 Anm. (1888). — DE VRIES, Ber. **27**, 1522 (1894).

[3] v. PECHMANN u. RUNGE, Ber. **27**, 1695 (1894). — WIDMAN, ebenda, 2964.

[4] A. MICHAELIS u. F. SCHMIDT, Ber. **20**, 43 (1887). — Vgl. auch WIDMAN, Ber. **26**, 946 (1893); **27**, 2964 (1894).

[5] Vgl.: E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. **22**, 2728 (1889). — E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. **22**, 3220 (1889). — E. FISCHER, Ber. **23**, 378, 802, 2625 (1890). — E. FISCHER u. PILOTY, Ber. **23**, 3107, 3110 (1890). — E. FISCHER u. HERTZ, Ber. **25**, 1254 (1892). — SMITH, Ann. **272**, 182 (1892).

[6] W. WISLICENUS, Ber. **20**, 401 (1887). [7] PINNER, Ber. **17**, 183 (1884).

[8] BAMBERGER u. DE GRUYTER, Ber. **26**, 2387 (1893).

Zur Gruppe der Amidrazone gehören die Verbindungen, welche durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Cyangas entstehen[1]:

$$NC\cdot C\begin{matrix}\diagup N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\diagdown\\ H_2N\diagup\end{matrix}C-C\begin{matrix}\diagup N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix};$$

Dicyanphenylhydrazin (Cyanamidrazon) — **Cyanphenylhydrazin** (Diamidrazon)

über interessante Umsetzungen dieser Verbindungen vgl. bei Triazol- und Tetrazolderivaten.

Vielfach untersucht sind auch die Hydrazinderivate der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäure. Man bezeichnet die Harnstoffderivate, bei welchen beide Amidgruppen des Harnstoffmoleculs gegen Hydrazinreste ausgetauscht sind, als „Carbazide"; ist nur eine Amidgruppe durch einen Hydrazinrest ersetzt, so spricht man von „Semicarbaziden".

Analog dem Ammoniak absorbirt Phenylhydrazin Kohlensäure begierig und vereinigt sich mit derselben zu **phenylcarbazinsaurem Phenylhydrazin**[2] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot NH_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ (weisse Krystallmasse). — **Diphenylcarbazid**[3] $CO(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ entsteht durch Erhitzen von Urethan oder Harnstoff mit Phenylhydrazin, schmilzt bei 163—164°, ist in Aether nicht, in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich; beim Erwärmen mit alkoholischem Kali giebt es eine blutrothe Lösung, indem es Oxydation zu Diphenylcarbazon $C_6H_5\cdot N{=}N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (orangerothe, bei 157° schmelzende Nadeln) erfährt. — **Phenylsemicarbazid**[4] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ entsteht durch Umsetzung von Phenylhydrazinsalzen mit cyansaurem Kalium, bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 172°, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Aether schwer löslich und reducirt Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme. — **Diphenylsemicarbazid**[5] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Phenylisocyanat, schmilzt bei 173°, ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Gegen Schwefelkohlenstoff verhält sich das Phenylhydrazin analog den aliphatischen Aminen; unter starker Wärmeentwickelung findet schon in der Kälte Vereinigung zu dem **Phenylhydrazinsalz der Phenylsulfocarbazinsäure**[6] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot NH_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ statt (vgl. Bd. I, S. 238, 1066); dieses krystallisirt aus Aether, worin es schwer löslich ist, beim Verdunsten in feinen sechsseitigen Tafeln oder

---

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 138 (1877). — Bladin, Ber. **18**, 1544, 2907 (1885); **19**, 2598 (1886); **21**, 3063 (1888); **22**, 796 (1889). — Senf, J. pr. [2] **35**, 531 (1887). — Bamberger u. de Gruyter, Ber. **26**, 2385, 2788 Anm. (1893). — Bamberger u. Kuhlemann, Ber. **26**, 2981 (1893). — Widmann, Ber. **26**, 2617 (1893); **27**, 1962 (1894). — E. Fischer u. Franz Müller, Ber. **27**, 185 (1894).

[2] E. Fischer, Ann. **190**, 123 (1877).

[3] Skinner u. Ruhemann, Ber. **20**, 3372 (1887). — E. Fischer u. Heller, Ber. **22**, 1935 (1889). Ann. **263**, 272 (1891).

[4] E. Fischer, Ann. **190**, 113 (1877). — Skinner u. Ruhemann, Journ. Soc. **53**. 551 (1888). — Pinner, Ber. **20**, 2358 (1887); **21**, 1224, 2329 (1888). — Pellizzari u. Tivoli, Ber. **25c**, 467 (1892). — Widman, Ber. **26**, 2613 Anm. (1893).

[5] Kühn, Ber. **17**, 2884 (1884). — Skinner u. Ruhemann, Journ. Soc. **53**, 552 (1888). — M. Freund u. Goldsmith, Ber. **21**, 2464 (1888).

[6] E. Fischer, Ann. **190**, 114 (1877). — C. Liebermann u. Seyewetz, Ber. **24**, 789 (1891). — Busch, Ber. **27**, 2507 (1894).

Prismen, schmilzt — im Capillarrohr rasch erhitzt — bei 96—97° unter geringer Gasentwickelung, ist leicht veränderlich, löst sich aber — wenn frisch bereitet — in verdünnter Kalilauge leicht zu einer Lösung auf, aus welcher verdünnte Schwefelsäure die freie, sehr leicht zersetzliche Phenylsulfocarbazinsäure in feinen, glänzenden Blättchen ausfällt. — Erhitzt man das phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin, so entsteht unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung das **Diphenylsulfocarbazid**[1] $CS(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ — eine farblose, aus Alkohol in Prismen krystallisirende, leicht oxydable und daher beim Erhitzen für sich oder in Lösung leicht sich färbende Substanz; durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sie theilweise zu Diphenylsulfocarbazon $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(SH):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ oxydirt, während ein anderer Theil durch Reduction in Anilin und Phenylsulfosemicarbazid (vgl. unten) zerfällt. Das Diphenylsulfocarbazon bildet blauschwarze Nädelchen, besitzt ausgesprochenen Säurecharakter und löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe auf; seine Chloroformlösung besitzt in dicken Schichten eine dunkelrothe Färbung, die beim Verdünnen in lebhaftes Grün übergeht; durch Oxydation mit Braunstein in alkalischer Lösung liefert es Diphenylsulfocarbodiazon $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CS \cdot N:N \cdot C_6H_5$ — rothe Nadeln, in Alkalien unlöslich, beim Erhitzen ohne vorherige Schmelzung verpuffend. — **Phenylsulfosemicarbazid**[2] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ wird durch Umlagerung von Phenylhydrazin-Rhodanid und in anderen Processen erhalten, schmilzt bei 200—201° unter beginnender Zersetzung, ist in Wasser schwer löslich und besitzt einen ausserordentlich anhaftenden, bitteren Geschmack; beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 120—130° wird es unter Abspaltung von Ammoniak in Phenylsulfocarbizin übergeführt:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH-N\\ \|\\ C(SH)-NH_2\end{matrix} = NH_3 + C_6H_4{<}\begin{matrix}NH-N\\ \|\\ S-CH\end{matrix}.$$

— **Diphenylsulfosemicarbazid**[3] entsteht durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Phenylsenföl in zwei isomeren Formen (α und β), für welche der Entdecker dieser Isomerie — W. Marckwald — die gleiche Structurformel $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(SH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ sehr wahrscheinlich gemacht hat, so dass ihre Verschiedenheit höchstwahrscheinlich auf Raumisomerie zurückzuführen ist. Die labile α-Verbindung entsteht, wenn man die Reaction in der Kälte ausführt, schmilzt bei 139° und geht beim Schmelzen, sowie durch Zusatz einer äusserst geringen Menge Salzsäure zur heissen alkoholischen Lösung in die bei 176° schmelzende, stabile β-Verbindung über, welche in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α-Verbindung ist. Beide Modificationen lösen sich in wässerigen Alkalien beim Erwärmen und krystallisiren beim Erkalten unverändert aus; sie vereinigen sich mit Jodmethyl zu jodwasserstoffsauren Salzen von Basen $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$, und die so entstehenden Jodhydrate unterscheiden sich von einander im Schmelzpunkt (α: 164°, β: 245°) und Löslichkeit ähnlich, wie die Muttersubstanzen; beide Modificationen geben aber bei

[1] E. Fischer, Ann. **190**, 118 (1877). — E. Fischer u. Besthorn, Ann. **212**, 316 (1882). — Heller, Ann. **263**, 278 (1891).

[2] E. Fischer u. Besthorn, Ann. **212**, 324 (1882). — Skinner u. Ruhemann, Ber. **20**, 3374 (1887). — M. Freund u. Goldsmith, Ber. **21**, 2465 (1888). — Pellizzari u. Tivoli, Ber. **25c**, 467 (1892). — Harries u. Löwenstein, Ber. **27**, 861 (1894).

[3] E. Fischer, Ann. **190**, 122 (1877). — Skinner u. Ruhemann, Ber. **20**, 3374 (1887). — W. Marckwald, Ber. **25**, 3098 (1892). — Hantzsch, Ber. **26**, 16 (1893). — V. Meyer, ebenda, 17.

der Umsetzung mit Anilin und Bleioxyd ein und dasselbe Guanidinderivat; keine der beiden Modificationen zeigt basischen Charakter. Eine Deutung dieser interessanten Isomerie, welche sich bei allen bisher darauf geprüften disubstituirten Sulfosemicarbaziden wiederholt, kann man der Stereochemie des Stickstoffs (Näheres vgl. bei den Oximen der aromatischen Aldehyde und Ketone) entnehmen, wenn man den beiden Isomeren Formeln, wie:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-NH-C-SH \\ \| \\ N \\ | \\ {}^{H}_{C_6H_5}{>}N \\ \alpha\text{-Verbindung} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-NH-C-SH \\ \| \\ N \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_5} \\ \beta\text{-Verbindung} \end{array} ,$$

beilegt. Eine derartige Formulirung erklärt insbesondere das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen Phosgen sehr gut; während nämlich die β-Verbindung beim Eintragen in überschüssige Phosgenlösung glatt das Phenylanilidothiobiazolon (vgl. auch S. 314) liefert:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH-C-SH \\ \| \\ N \\ | \\ NH-C_6H_5 \end{array} + COCl_2 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH-C-S \\ \| \quad \diagdown \\ N \quad\; {>}CO \\ | \quad \diagup \\ N-C_6H_5 \end{array} + 2\,HCl,$$

giebt die α-Verbindung zwar auch gewisse Mengen dieser Verbindung, da sie durch die bei der Reaction frei werdende Salzsäure theilweise zur β-Verbindung umgelagert wird, daneben aber beträchtliche Mengen eines anderen Produkts, das als Diphenylimidobiazolonylmercaptan aufzufassen ist:

$$COCl_2 + \begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH-C-SH \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5-HN \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot N-C-SH \\ \diagup \quad \| \\ CO{<} \quad N \\ \diagdown \quad | \\ C_6H_5-N \end{array} + 2\,HCl.$$

Symmetrisch constituirte Hydrazidosäuren sind durch Reduction der Hydrazone von Aldehydsäuren bezw. Ketonsäuren:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H + 2H = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$

und in Form ihrer Nitrile, welche sich zu den Säuren verseifen lassen, durch Umsetzung von Hydrazinen mit Cyanhydrinen:

$$CH_3\cdot CH{<}^{OH}_{CN} + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3\cdot CH{<}^{NH\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CN}$$

oder durch Anlagerung von Blausäure an Hydrazone:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3 + HCN = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CH_3$$

erhalten worden.

Symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure[1] $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ krystallisirt aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 159° und wird von ammoniakalischer Kupferlösung schon in der Kälte zu Phenylhydrazinglyoxylsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$ oxydirt. — **Unsymmetrische**

[1] Elbers, Ann. **227**, 354 (1885). — Jonas u. v. Pechmann, Ann. **262**, 288 (1890).

Phenylhydrazidoessigsäure[1] $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH_2$ entsteht in Form ihres Aethylesters (Schmelzpunkt: 127°) durch Einwirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin, ist sehr zersetzlich, bräunt sich bei 125°, schmilzt bei 131—132° unter Aufschäumen und Zersetzung und reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Symmetrische Phenylhydrazidopropionsäure[2] $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ krystallisirt aus Wasser in ansehnlichen Nadeln, schmilzt — je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens — zwischen 165° und 172° unter lebhafter Gasentwickelung und wird sehr leicht zu Phenylhydrazinbrenztraubensäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CO_2H$ oxydirt; beim Kochen mit Salzsäure geht sie theilweise in α-Anilidopropionsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ über.

Kernsubstituirte Hydrazine.

Im Benzolkern substituirte Hydrazine kann man theilweise durch Substitution des Phenylhydrazins und seiner Homologen (bezw. der Hydraazide oder Hydrazone) gewinnen[3]; so lässt sich z. B. das p-Bromphenylhydrazin durch Bromiren von salzsaurem Phenylhydrazin bei Gegenwart von viel starker Salzsäure, die p-Phenylhydrazinsulfosäure durch Sulfuriren von Phenylhydrazin darstellen.

Von allgemeinerer Anwendbarkeit ist indess das Verfahren, welches von substituirten Anilinen ausgeht und die Amidgruppe derselben — sei es durch directe Reduction der entsprechenden Diazochloride mit Zinnchlorür, sei es durch Vermittelung der diazosulfonsauren Salze (vgl. S. 304—305) — in die Hydrazingruppe verwandelt[4].

Mehrfach nitrirte Hydrazine sind auch durch Umsetzung von Diamid mit Halogennitrobenzolen erhalten worden[5], z. B.:

$$(NO_2)_2C_6H_3 \cdot Cl + NH_2 \cdot NH_2 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2 + HCl.$$

Die substituirten Phenylhydrazine sind den entsprechend substituirten Anilinen an Basicität überlegen.

p-**Bromphenylhydrazin**[6] $C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei 107° und wird zuweilen zur Charakterisirung von Zuckerarten benutzt (vgl. Bd. I, S. 893).

---

[1] REISSERT u. KAYSER, Ber. **24**, 1519 (1891).

[2] E. FISCHER u. JOURDAN, Ber. **16**, 2244 (1883). — REISSERT, Ber. **17**, 1453 (1884); **25**, 2701 (1892). — JAPP u. KLINGEMANN, Ber. **20**, 2943 (1887). Ann. **247**, 212 (1888). — REISSERT u. KAYSER, Ber. **22**, 2925 (1889). — v. MILLER, PLÖCHL u. ROHDE, Ber. **25**, 2059 (1892).

[3] Vgl. z. B.: L. MICHAELIS, Ber. **26**, 2190 (1893). — P. MEYER, Ann. **272**, 214 (1892). — VAUBEL, J. pr. [2] **49**, 540 (1894).

[4] Vgl. z. B.: NEUFELD, Ann. **248**, 93 (1888). — BISCHLER, Ber. **22**, 2801 (1889). — BISCHLER u. BRODSKY, ebenda 2809. — WILLGERODT, Ber. **24**, 1661 (1891). — PURGOTTI, Ber. **25**c, 119 (1892). — Chem. Fabrik auf Actien, vorm. E. SCHERING, in Berlin, ebenda 525. — KLIEBISEN, Ber. **27**, 2551 (1894). — CURTIUS u. DEDICHEN, J. pr. [2] **50**, 269 (1894).

[5] PURGOTTI, Ber. **27 Ref.**, 397, 587 (1894). — CURTIUS u. DEDICHEN, J. pr. [2] **50**, 241 (1894).

[6] NEUFELD, Ann. **248**, 94 (1888). — L. MICHAELIS, Ber. **26**, 2191 (1893).



Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure[1] $C_6H_4(SO_3H)\cdot NH\cdot NH_2$ ist als das zuerst aufgefundene Hydrazin von historischem Interesse (vgl. S. 304). Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O, wird bei 110° wasserfrei, zersetzt kohlensaure Salze und löst sich leicht in kochendem Wasser, wenig in Alkohol und kaltem Wasser. Sie wird technisch durch Reduction von Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) mit Natriumsulfit gewonnen und dient zur Darstellung der Tartrazinfarbstoffe (vgl. dort).

Die Constitution der Hydrazine[2].

Aus den Bildungsweisen und dem Verhalten der primären aromatischen Hydrazine ist zunächst unzweifelhaft ersichtlich, dass sie an Stelle eines Benzolwasserstoffatoms die einwerthige Gruppe — N_2H_3 enthalten. Für diese Gruppe lassen sich vier Structurmöglichkeiten aufstellen.

I. $-\overset{III}{N}=\overset{V}{N}H_3$. II. $-\overset{III}{N}H-\overset{III}{N}H_2$. III. $-\overset{V}{N}H-\overset{V}{N}H_2$. IV. $-\overset{V}{N}H_2=\overset{III}{N}H$.

Die Structurmöglichkeit I ist durch die Existenz der unsymmetrisch constituirten, secundären Hydrazine ausgeschlossen, deren Bildung aus secundären Anilinen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>NH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N\cdot NO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N_2H_2$$

zeigt, dass sie zwei Kohlenwasserstoffreste an ein und dasselbe Stickstoffatom gekettet enthalten. Ihre Formulirung ist daher mittelst des Schema's I nicht möglich; da aber ihr Verhalten demjenigen der primären Hydrazine analog ist, so darf eine verschiedene Art der Stickstoffbindung bei primären und secundären Hydrazinen nicht angenommen werden.

Die secundären, unsymmetrischen Hydrazine, welche neben einem aromatischen Rest einen aliphatischen enthalten, wie das Aethylphenylhydrazin:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N_2H_2,$$

addiren nun ein Molecül Halogenalkyl unter Bildung von Verbindungen, die durchaus den Charakter der quaternären Ammoniumverbindungen zeigen; das so entstehende Diäthylphenazoniumbromid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)N_2H_2Br$ liefert bei der Reduction Diäthylanilin (vgl. S. 311). Daraus ergiebt sich, dass die Addition des Halogenalkyls an demjenigen Stickstoffatom erfolgt, welches schon vorher mit den beiden Kohlenwasserstoffresten verknüpft war, dass dieses Stickstoffatom mithin dreiwerthig fungiren

[1] Römer, Ztschr. Chem. **1871**, 482. — E. Fischer, Ann. **190**, 76 (1877). — Limpricht, Ber. **18**, 2193 (1885). — Limpricht u. Biel, Ber. **18**, 2196 (1885). — Gallinek u. V. v. Richter, Ber. **18**, 3172 (1885). — Pfülf, Ann. **239**, 215 (1887). — Claisen u. Roosen, Ann. **278**, 296 (1894).

[2] E. Fischer, Ann. **190**, 86 (1877). Ber. **17**, 2841 (1884).

und in den unsymmetrischen secundären Hydrazinen tertiär gebunden sein muss. Damit fallen die Structurmöglichkeiten III und IV fort. Es bleibt nur das Schema II übrig, das im Vorstehenden stets zur Formulirung der Hydrazine benutzt wurde und ihr gesammtes Verhalten in einfacher Weise darzustellen gestattet.

Die aromatischen Hydrazine erscheinen mithin als Derivate des Diamids:

$$H_2N \cdot NH_2,$$

welche ein Wasserstoffatom durch einen aromatischen Rest vertreten enthalten.

Dieser Schluss wird dadurch bestätigt, dass man ein und dasselbe Dinitrophenylhydrazin:

$$NO_2\langle\bigcirc\rangle N_2H_3$$
$$NO_2$$

erhält, wenn man Dinitroanilin durch die üblichen Reactionen in Dinitrophenylhydrazin überführt, oder wenn man Dinitrochlorbenzol mit Diamidhydrat umsetzt[1].

III. Fett-aromatische Azoverbindungen, Hydrazone und Formazylverbindungen.

Als fett-aromatische Azoverbindungen hat man Verbindungen zu bezeichnen, deren Molecüle die Azogruppe einerseits an das Kohlenstoffatom eines aromatischen Kerns, andererseits an dasjenige einer aliphatischen Gruppe gebunden enthalten, z. B.:

$$C_6H_5—N{=}N—CH_3, \quad C_6H_5—N{=}N—CH_2—C_6H_5, \quad C_6H_5—N{=}N—CO_2H \text{ etc.}$$

Vor einigen Jahren glaubte man, derart constituirte Verbindungen in grösserer Zahl zu kennen; die neueren Erfahrungen haben indess für die grosse Mehrzahl der früher als hierher gehörig betrachteten Verbindungen eine andere Constitution wahrscheinlich gemacht (vgl. S. 322—323); so ist die Zahl der Körper, welche heute noch als fett-aromatische Azoverbindungen betrachtet werden, sehr zusammengeschmolzen.

Als fett-aromatische Azo-kohlenwasserstoffe sind zunächst die Körper zu nennen, welche aus den symmetrischen Alkylderivaten der Hydrazine durch Oxydation ihrer ätherischen Lösung mit Quecksilberoxyd entstehen (vgl. S. 310), z. B.:

$$C_6H_5—NH \cdot NH—CH_3 + HgO = C_6H_5—N{=}N—CH_3 + H_2O + Hg.$$

Methan-azo-benzol[2] $CH_3 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (Azomethylphenyl) ist ein gelbes, eigenthümlich riechendes, sehr flüchtiges Oel; es destillirt bei ca. 150°, aber nur zum kleinsten Theil unzersetzt. — **Aethan-azo-benzol**[3] $C_2H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (Azo-

[1] Curtius u. Dedichen, J. pr. [2] **50**, 241 (1894); **52**, 272 (1896). — Purgotti, Ber. **27 Ref.**, 587 (1894).

[2] Tafel, Ber. **18**, 1742 (1885).

[3] E. Fischer u. Ehrhard, Ann. **199**, 328 (1879). — E. Fischer, Ber. **29**, 793 (1896).

äthylphenyl) ist gleichfalls ölig, destillirt unter 20—25 mm Druck bei 88—93° und wird durch kalte concentrirte Mineralsäuren theilweise in das isomere Acetaldehyd-phenylhydrazon (S. 325), durch Reduction mit Natriumamalgam in symmetrisches Aethylphenylhydrazin übergeführt. — **Propylen-azo-benzol**[1] $C_3H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (Azo-allylphenyl) destillirt unter 27 mm Druck bei 95—100° als gelbrothes Oel. — **Benzol-azo-nitrotoluol**[2] $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)$ (Azo-phenyl-nitrobenzyl) bildet dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

Von Interesse ist ferner die **Benzol-azo-ameisensäure** $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO_2H$ (Phenyl-azo-carbonsäure, Benzol-diazo-carbonsäure) mit ihren Derivaten[3]. Ihr Amid $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot CO \cdot NH_2$ entsteht durch Oxydation des Phenylsemicarbazids $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, welches durch Umsetzung von Phenylhydrazin mit Cyansäure oder Harnstoff erhalten wird, und krystallisirt in langen rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 114°: durch Verseifung mit kalter, starker Kalilauge erhält man daraus das Kaliumsalz in Form orangerother feiner Nädelchen; versetzt man die Lösung desselben mit einer Säure, so tritt sofort Zersetzung unter Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure und Bildung von Benzol und anderen Produkten ein.

Ueber eine Verbindung, welche als **Benzol-azo-crotonsäureester**[4] $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aufgefasst wird und aus Derivaten des Acetessigesters erhalten wird, vgl. die Originalliteratur; vgl. auch S. 326.

Als Verbindungen, welche gleichzeitig fett-aromatische Azokörper und Hydrazone sind, mögen ferner gleich hier die Formazylverbindungen, wie:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5,$$

genannt werden, die weiter unten näher zu besprechen sind (vgl. S. 334 ff.).

Schon vor längerer Zeit (1875) indess hatte V. Meyer[5] gefunden, dass die aromatischen Diazoverbindungen und gewisse aliphatische Verbindungen (Näheres vgl. S. 327) sich mit ähnlicher Leichtigkeit an einander „kuppeln", wie Diazoverbindungen und aromatische Phenole bezw. Amine (vgl. S. 258—259); die ersten Beobachtungen dieser Art waren an den Nitrokörpern der Fettreihe (Nitroäthan etc.) gemacht. Auf diesem Wege hatte man zahlreiche Combinationsprodukte gewonnen, welche man ihrer Bildungsweise zufolge unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Diazoformeln bis vor Kurzem als fett-aromatische Azoverbindungen formulirte, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \end{array} + Cl \cdot N:N \cdot C_6H_5 = HCl + \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH \cdot N:N \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \end{array}.$$

[1] E. Fischer u. O. Knoevenagel, Ann. **239**, 205 (1887). — Vgl. auch A. Michaelis u. Claessen, Ber. **22**, 2235 (1889); **26**, 2174 (1893).

[2] Paal u. Bodewig, Ber. **25**, 2903 (1892).

[3] Widman, Ber. **28**, 1925 (1895). — Hantzsch u. Schultze, ebenda, 2073. — Thiele, ebenda, 2599. — Young, Journ. Soc. **67**, 1067 (1895). Chem. Centralblatt **1896 I.**, 201.

[4] G. Bender, Ber. **20**, 2747 (1887). — Nef, Ann. **266**, 74 (1891).

[5] Vgl. V. Meyer u. Ambühl, Ber. **8**, 751 (1875).



Erst neuerdings ist man auf die nahen Beziehungen der so entstehenden Körper zu gewissen Abkömmlingen der Hydrazine aufmerksam geworden und in Folge dieser unten ausführlicher zu besprechenden Beziehungen (S. 327 ff.) zu einer anderen Auffassung gelangt, nach welcher jene Körper nicht Azoverbindungen, sondern „Hydrazone“ (vgl. unten) — Verbindungen mit der Gruppe:

$$>C{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5$$

— sind.

Durch diese Aenderung unserer Anschauungen hat sich das Gebiet der Hydrazone, das in den beiden folgenden Abschnitten behandelt werden soll, erheblich vergrössert.

Die Hydrazone der einfachen Aldehyde, Ketone, Aldehyd- und Keton-Säuren.

Die aromatischen Hydrazine reagiren mit Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten, sehr leicht unter Bildung von Hydrazonen:

$$>CO + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 = H_2O + >C{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5;$$

die Vereinigung wird am zweckmässigsten in essigsaurer Lösung vorgenommen[1].

Dieser Vorgang, in welchem wir eines der werthvollsten Mittel zur Charakterisirung von Carbonylverbindungen (vgl. Bd. I, S. 389, 883 ff.) besitzen, ist von E. Fischer[2] entdeckt.

Für die Constitution[3] der Combinationsprodukte von primären Hydrazinen mit Carbonylverbindungen könnten drei Möglichkeiten in Erwägung gezogen werden:

$$\text{I. } >C{=}N\cdot NH\cdot R. \quad \text{II. } >C\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ N\cdot R\end{matrix}\right. \quad \text{III. } >C\left<\begin{matrix}H\\ N:N\cdot R\end{matrix}\right.$$

Die Formel III ist dadurch ausgeschlossen, dass das Phenylhydrazon des Acetaldehyds verschieden ist von dem Aethan-azo-benzol (vgl. S. 321—322); die Formel II (wie auch die Formel III) ist mit der Thatsache nicht in Einklang zu bringen, dass die Hydrazonbildung bei den unsymmetrischen secundären Hydrazinen $RR^1N\cdot NH_2$ ebenso wie bei den primären

---

[1] Vgl.: E. Fischer, Ber. **17**, 578 (1884); **22**, 90 (1889). — Overton, Ber. **26**, 20 (1893).

[2] E. Fischer, Ber. **16**, 661 Anm. (1883); **17**, 572 (1884). — E. Fischer u. Jourdan, Ber. **16**, 2241 (1883).

[3] Vgl. E. Fischer, Ber. **21**, 984 (1888). — A. Michaelis u. Philips, Ann. **252**, 292 (1889).

erfolgt, und dass man durch die Condensation von Benzaldehyd mit Aethylphenylhydrazin, welche nur im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5 + H_2O$$

erfolgen kann, die gleiche Verbindung erhält, wie durch Aethylirung des Benzylidenphenylhydrazons, das aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin gebildet wird.

Da die Hydrazone im Gegensatz zu dem Phenylhydrazin selbst, welches bei der Behandlung mit überschüssiger heisser Fehling'scher Lösung den gesammten Stickstoffgehalt gasförmig entweichen lässt, mit demselben Agens keinen Stickstoff entwickeln, so kann man die Hydrazonbildung zu einer quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone[1] benutzen; man lässt eine genau gewogene, überschüssige Menge Phenylhydrazin auf die zu untersuchende Substanz wirken, zersetzt dann das unverbrauchte Phenylhydrazin durch Fehling'sche Lösung und erfährt die Menge des letzteren nun aus der Menge des entwickelten Stickstoffs.

Durch Erwärmen mit Mineralsäuren werden die Hydrazone mehr oder minder leicht, aber selten glatt, in ihre Componenten — Carbonylverbindung und Hydrazin — gespalten. Viel glatter wird die Rückbildung der Carbonylverbindung in vielen Fällen durch Behandlung mit wässeriger Brenztraubensäure erzielt[2], z. B.:

$$(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + CH_3\cdot CO\cdot CO_2H = (CH_3)_2CO + CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H.$$

— Die Hydrazone von aliphatischen Aldehyden und Ketonen (nicht diejenigen von aromatischen) lagern Blausäure unter Bildung von Hydrazidonitrilen an[3] (vgl. S. 318), z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3 + HCN = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CH_3.$$

— Durch Reduction werden Hydrazone in Amine gespalten (Tafel's Methode zur Darstellung von Aminen, vgl. Bd. I, S. 234—235). Bei der Oxydation[4] mit Amylnitrit liefern sie Hydrotetrazone, z. B.:

$$2\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:N\\ \qquad\qquad\;|\\ C_6H_5\text{———}NH\end{array} - 2H = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:N\quad N:CH\cdot C_6H_5\\ \qquad\qquad\;|\qquad|\\ \quad C_6H_5\cdot N\text{—}N\cdot C_6H_5\end{array},$$

welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver Färbung lösen; auf diesem Uebergang beruht vermuthlich die „Bülow'sche Reaction" (vgl. auch S. 314): das Auftreten blauer oder ähnlicher Färbungen bei der Oxydation von Phenylhydrazonen in concentrirter Schwefelsäure. — Eine sehr eigenthümliche Umwandlung erleiden die Hydrazone beim Erhitzen mit Chlorzink[5]; unter Austritt von Ammoniak liefern sie in recht glatter,

---

[1] Strache, Monatsh. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892).
[2] E. Fischer u. Ach, Ann. **253**, 57 (1889).
[3] v. Miller u. Plöchl, Ber. **25**, 2023, 2036, 2057 ff. (1892).
[4] v. Pechmann, Ber. **26**, 1045 (1893); **27**, 2920 Anm. (1894).
[5] E. Fischer u. Hess, Ber. **17**, 559 (1884). — E. Fischer, Ber. **19**, 1563 (1886); Ann. **236**, 116 (1886). — Brunner, Monatsh. **16**, 183, 849 (1895).

freilich unter Benutzung unserer Structurformeln kaum verständlicher Reaction Derivate des Indols (s. dort); z. B.:

$$C_6H_5-NH-N=C\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \quad -NH_3 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C\cdot CH_3,$$

$$C_6H_5-NH-N=CH\cdot CH_2\cdot CH_3 \quad -NH_3 = C_6H_4\langle{}^{C-CH_3}_{NH}\rangle CH.$$

Aus Formaldehyd und Phenylhydrazin entsteht eine dem Hexamethylenamin (vgl. Bd. I, S. 402) ähnlich zusammengesetzte Verbindung: **Anhydro-Formaldehyd-phenylhydrazin**[1] $(C_6H_5N_2)_3(CH_2)_3$ (farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 183—184°). — **Acetaldehydphenylhydrazon**[2] $CH_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet farblose Krystalle, siedet unter 20—30 mm Druck zwischen 140° und 150° und ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich; man kann es in zwei (vielleicht stereoisomeren, vgl. Kap. 30, IV) Modifikationen — Schmelzpunkt: 63—65° und 98—101° — erhalten, von denen die niedrig schmelzende durch Kochen mit alkoholischem Natron in die hochschmelzende, letztere durch Destillation theilweise in die niedrig schmelzende verwandelt wird. — **Acetaldehyd-diphenylhydrazon**[3] $CH_3\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)_2$ krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen, dicken Tafeln oder kurzen Prismen, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 60° und 61° unter vorheriger Sinterung schmelzen, ist in Wasser wenig oder gar nicht, in organischen Solventien leicht löslich.

Acetonphenylhydrazon[4] $(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet ein farbloses Oel, erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +16°; es siedet unter 91 mm Druck bei 165° und löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Besonders leicht tritt die Hydrazonbildung bei den Aldehyd- und Keton-Säuren ein; die Produkte der Reaction, welche schon in der Kälte und in verdünnter Lösung — zuweilen selbst bei Gegenwart von Mineralsäuren — verläuft, scheiden sich als krystallinische Niederschläge ihrer Schwerlöslichkeit wegen ab; man kann die Reaction daher in vielen Fällen vortheilhaft zum Nachweis der Aldehyd- und Keton-Säuren benutzen.

Glyoxylsäure-Phenylhydrazon[5] $CO_2H\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet kleine, gelbe Krystalle, färbt sich gegen 130° braun und zersetzt sich bei 137° unter Gasentwickelung, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Ueber Reduction vgl. S. 318.

Brenztraubensäure-Phenylhydrazon[6] $CO_2H\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht in Form des Aethylesters auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Methylacetessigester (vgl. S. 329), krystallisirt aus Alkohol in schwachgelben Nadeln,

---

[1] Wellington u. Tollens, Ber. **18**, 3300 (1885).

[2] E. Fischer, Ann. **190**, 136 (1877); **236**, 137 Anm. (1886). Ber. **29**, 795 (1896). — Japp u. Klingemann, Ann. **247**, 223 (1888).

[3] v. Miller, Plöchl u. Rohde, Ber. **25**, 2063 (1892).

[4] Reisenegger, Ber. **16**, 662 (1883). — E. Fischer, Ann. **236**, 126 (1886). — A. Michaelis u. F. Schmidt, Ann. **252**, 305 (1888).

[5] E. Fischer, Ber. **17**, 577 (1884). — Elbers, Ann. **227**, 353 (1885). — Krückeberg, J. pr. [2] **49**, 335 (1894).

[6] E. Fischer u. Jourdan, Ber. **16**, 2241 (1883). — E. Fischer, Ber. **17**, 578 (1884); **21**, 987 (1888). — Gerson, Ber. **19**, 2968 (1886). — Japp u. Klingemann, Ber. **20**, 2942, 3284 (1887); **21**, 550 (1888). Ann. **247**, 208 (1888). — Vgl. auch Bamberger u. de Gruyter, Ber. **26**, 2785 (1893). — Vgl. auch Jagerspacher, Ber. **28**, 1283 (1895).

schmilzt — rasch erhitzt — bei 192° unter Zersetzung und wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert. — Aus **Acetessigester** und Phenylhydrazin erhält man bei der Condensation zunächst eine Verbindung[1], welche in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 51° schmilzt, sich in Lösung durch Oxydation leicht gelb färbt und durch conc. Salzsäure wieder leicht in Phenylhydrazin und Acetessigester gespalten wird; sie ist wahrscheinlich nicht als Hydrazon des Acetessigesters $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$, sondern als Benzolhydrazocrotonsäureester $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH:C(\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ — entstanden nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2 \\ \quad | \\ CH_3\cdot CO \end{array} + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2 \\ \qquad | \\ CH_3-C\Big\langle \begin{array}{l} OH \\ NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} \end{array}$$

$$= H_2O + \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \\ \qquad \| \\ CH_3-C-NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

— aufzufassen (vgl. Bd. I, S. 836—837). Durch Erhitzen im Vacuum auf 200° wird sie quantitativ in Phenylmethylpyrazolon übergeführt:

$$\begin{array}{l} \quad C_2H_5\cdot O\,\vdots\cdot CO\cdot CH \\ C_6H_5\cdot N\cdot H \qquad\quad | \\ \qquad \diagdown NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array} - C_2H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot N\Big\langle \begin{array}{l} CO\cdot CH \\ \qquad\ \| \\ NH-C\cdot CH_3 \end{array};$$

durch Oxydation mit Quecksilberoxyd liefert sie „Benzolazocrotonsäureester", vgl. S. 322. — **Lävulinsäure-Phenylhydrazon**[2] $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 108°.

Die Hydrazone der mehrwerthigen Aldehyde und Ketone, Ketoaldehyde, Diketosäuren, Ketodicarbonsäuren etc.

Verbindungen, deren Molecüle zwei Carbonylgruppen enthalten, können beide Sauerstoffatome gegen Hydrazinreste austauschen und derart Dihydrazone liefern, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C-CH_2\cdot CH_2-C\cdot CH_3 \\ \quad\ N\cdot NH\cdot C_6H_5 \quad N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array};$$

unter den Dihydrazonen unterscheidet man noch speciell diejenigen, deren Hydrazinreste an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind:

$$\begin{array}{c} -C-C- \\ |\qquad | \\ C_6H_5NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

als Osazone.

Die grosse Mehrzahl derjenigen Osazone, welche zwei aliphatische Reste oder ein aromatisches und ein aliphatisches Radical enthalten, giebt bei der Oxydation

[1] Knorr, Ann. **238**, 147 (1886). — Nef, Ann. **266**, 70 (1891).
[2] E. Fischer, Ann. **236**, 146 (1886).

mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung roth gefärbte Oxydationsprodukte — die Osotetrazone, wie

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-N\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_3-C=N-N\cdot C_6H_5 \end{array};$$

man kann diese Reaction[1] zum Nachweis der Osazone benutzen.

Verbindungen, welche neben einer Ketogruppe eine Hydrazongruppe enthalten, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

werden als Ketohydrazone[2] bezeichnet. Verbindungen, welche gleichzeitig Oxime und Hydrazone sind, z. B.:

$$\begin{array}{ll} CH_3\cdot C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\, C\cdot CH_3 \\ \quad\; \| & \qquad \| \\ \quad N\cdot OH & \quad N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

nennt man Hydrazoxime[2].

Körper aus der Gruppe der Dihydrazone oder Ketohydrazone erhält man, wie nicht anders zu erwarten ist, durch Condensation der Diketone, Dialdehyde, Ketoaldehyde, Diketosäuren etc. mit aromatischen Hydrazinen:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array} + 2H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 = 2H_2O + \begin{array}{l} CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO \\ \qquad | \\ CH_3\cdot CO \end{array} + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 = H_2O + \begin{array}{l} CH_3\cdot CO \\ \qquad | \\ CH_3\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{etc.}$$

Andererseits aber ist man in durchaus unerwarteter Weise zu Körpern dieser Gruppe durch Combination von Diazoverbindungen mit gewissen aliphatischen Verbindungen gelangt (vgl. S. 322—323). Um dies verständlich zu machen, muss zunächst bemerkt werden, dass Diazoverbindungen meist leicht in die Methylengruppe solcher Verbindungen eingreifen, welche die Methylengruppe an negative Gruppen — wie NO_2, CO, $CO_2\cdot C_2H_5$ — gebunden enthalten. So lassen sich die primären Nitroparaffine $R\cdot CH_2\cdot NO_2$, die β-Ketonsäuren $CO_2H\cdot CH_2\cdot CO\cdot R$, der Malonsäureester $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ etc. mit Diazoverbindungen kuppeln. Isodiazoverbindungen (vgl. S. 297) zeigen diese Kuppelungs-Reactionen nicht.

Während man nun längere Zeit hindurch den Produkten derartiger Reactionen, welche von V. Meyer und seinen Schülern eingehend untersucht waren, die durch ihre Bildungsweise bei Annahme der Kekulé'schen Diazoformeln nahe gelegte Constitution als Azoverbindungen zuschrieb, z. B.:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot Cl + NO_2\cdot CH_2\cdot CH_3 = HCl + \begin{array}{l} NO_2 \\ C_6H_5\cdot N:N \end{array}\!\!\!>CH\cdot CH_3,$$

---

[1] v. Pechmann, Ber. **21**, 2751 (1888).

[2] v. Pechmann u. Wehsarg, Ber. **21**, 2994 (1888).

wurde die Berechtigung dieser Deutung später durch die eigenthümliche Beobachtung R. MEYER's zweifelhaft, dass die Combination von Diazobenzolchlorid mit Malonsäureester und darauf folgende Verseifung des Combinationsprodukts die gleiche Substanz ergiebt, wie die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesoxalsäure:

$$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot Cl + CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = HCl + C_6H_5\cdot N{:}N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2,$$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N{:}N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + 2H_2O = 2C_2H_5\cdot OH + C_6H_5\cdot N{:}N\cdot CH(CO_2H)_2 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + CO(CO_2H)_2 = H_2O + C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C(CO_2H)_2 \end{array}\right\}\text{identisch.}$$

Während die Condensation eines nach KEKULÉ's Schema constituirten Diazokörpers mit einer Methylenverbindung normaler Weise den Complex:

$$R\cdot N{:}N{-}CH\langle\,,$$

die Condensation einer Carbonylverbindung mit einem Hydrazin normaler Weise den davon verschiedenen Complex

$$R\cdot NH{-}N{=}C\langle$$

entstehen lassen sollte, war im obigen Beispiel, dem sich bald andere anreihten, auf beiden Wegen eine und dieselbe Verbindung entstanden. Die Constitution der auf zweierlei Wegen herstellbaren Verbindungen musste demnach nunmehr als strittig betrachtet werden.

Die Discussion über diese Constitutionsfrage[1], an welcher sich CLAISEN, JAPP u. KLINGEMANN, V. MEYER, v. PECHMANN u. A. betheiligten, und für welche namentlich JAPP u. KLINGEMANN werthvolles experimentelles Material beibrachten, hat dazu geführt, die derart gebildeten Verbindungen im geraden Gegensatz zu der ursprünglichen Formulirung als Hydrazone aufzufassen.

Zu Gunsten dieser Aenderung sind mehrere Punkte bestimmend gewesen. Für das „Benzol-azo-aceton" z. B., bei dem die Wahl zwischen den beiden Formeln:

$$1)\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad 2)\ CH_3\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$$

zu treffen war, ist nachgewiesen, dass das aus demselben durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigester entstehende Produkt die Constitution

$$CH_3\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot N\langle^{CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{C_6H_5}$$

besitzt, da es bei der Reduction Anilidoessigsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot H$ liefert. Durch diesen Nachweis kann nun heute freilich die Formel Nr. 1

[1] R. MEYER, Ber. **21**, 118 (1888); **24**, 1241 (1891). — JAPP u. KLINGEMANN, Ber. **20**, 3398 (1887). Ann. **247**, 190 (1888). — V. MEYER, Ber. **21**, 11 (1888). — HALLER, Compt. rend. **106**, 1178 (1888). — BEYER u. CLAISEN, Ber. **21**, 1697 (1888). — CLAISEN, Ber. **25**, 746 (1892). — v. PECHMANN, Ber. **25**, 3190 (1892). — BAMBERGER u. WHEELWRIGHT, Ber. **25**, 3201 (1892). — BAMBERGER, Ber. **27**, 2591 Anm. (1894).

nicht als ganz ausgeschlossen gelten, da derartige Atomverschiebungen, wie sie die Annahme der Formel 1 hiernach für den Alkylirungsprocess nothwendig machen würde, in manchen anderen Fällen (vgl. z. B. S. 187, 191—192) zugelassen werden. Entscheidender ist das Verhalten des Methylacetessigesters gegen Diazobenzol. Wenn dem Combinationsprodukt aus Acetessigester und Diazobenzol nämlich die Azo-Formel:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot CH\Big\langle{}^{CO \cdot CH_3}_{CO_2 \cdot C_2H_5}$$

zukäme, so müsste man die Bildung eines analogen Produkts aus Methylacetessigester erwarten:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C(CH_3)\Big\langle{}^{CO \cdot CH_3}_{CO_2 \cdot C_2H_5}.$$

Mit dem Methylacetessigester verläuft aber die Reaction ganz anders: unter Abspaltung der Acetylgruppe des Acetessigesters wird der Ester einer Säure gebildet, die mit dem Phenylhydrazon der Brenztraubensäure

$$C_6H_5 \cdot NH{-}N{=}C(CH_3) \cdot CO_2H$$

identisch ist. Diese Verdrängung der Acetylgruppe wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass der Diazorest in der zweiwerthigen Hydrazonform $C_6H_5 \cdot NH \cdot N\langle$ einzutreten bestrebt ist; denn die einwerthige Azogruppe: $C_6H_5{-}N{=}N{-}$ könnte in das Molecül des Methylacetessigesters einfach unter Ersatz eines Wasserstoffatoms ohne Verdrängung anderer Gruppen sich einfügen. Von erheblicher Bedeutung für die Frage ist ferner der Umstand, dass manche jener Verbindungen, für welche die Frage zwischen Azoformel und Hydrazonformel besteht, die BÜLOW'sche Reaction (S. 324) liefern und dadurch mit grosser Wahrscheinlichkeit als Hydrazone charakterisirt werden.

Wenn man nun diese Kuppelungsprodukte aus aromatischen Diazoverbindungen und aliphatischen Verbindungen allgemein als Hydrazone betrachtet, so erscheint die Wirkung der Diazoverbindungen überraschend ähnlich der Wirkung der salpetrigen Säure. Es sind im Allgemeinen die gleichen Verbindungen, in denen die Methylengruppen sich dem Angriff der salpetrigen Säure und der Diazoverbindungen zugänglich zeigen; das Nitroäthan z. B. reagirt mit beiden Agentien in durchaus analoger Weise:

$$\underset{CH_3 \cdot CH_2}{\overset{NO_2}{|}} + \left\{\begin{array}{l} a)\ NO \cdot OH \\ b)\ OH \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \end{array}\right. = \left.\begin{array}{l} a)\ CH_3 \cdot \overset{NO_2}{\overset{|}{C}} : N \cdot OH \\ b)\ CH_3 \cdot \underset{NO_2}{\underset{|}{C}} : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}\right\} + H_2O.$$

Die salpetrige Säure erzeugt bei ihrer Wirkung auf die CH_2-Gruppe den Complex

$$>C:N\cdot OH,$$

der andererseits so leicht aus der Carbonylgruppe durch Einwirkung des Hydroxylamins entsteht; das Diazobenzol erzeugt den Complex:

$$>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

der andererseits aus der Carbonylgruppe durch Condensation mit Phenylhydrazin hervorgeht.

Besonders auffällig tritt dieser Parallelismus in der Wirkung von salpetriger Säure und von Diazobenzol bei den Verbindungen der Acetessigester-Gruppe hervor (vgl. Bd. I, S. 859, 956, 966), wie die folgenden Gleichungen zeigen:

1) Reactionen mit Acetessigester:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>CH_2 + NO\cdot OH = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>C:N\cdot OH + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>CH_2 + OH\cdot N_2\cdot C_6H_5 = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

2) Reactionen mit Acetessigsäure:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H + NO\cdot OH = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)H + CO_2 + H_2O$$

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H + OH\cdot N_2\cdot C_6H_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(:N:NH\cdot C_6H_5)H + CO_2 + H_2O.$$

3) Reactionen mit Methylacetessigester:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3 + NO\cdot OH = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>C:N\cdot OH + OH\cdot CO\cdot CH_3$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3 + OH\cdot N_2\cdot C_6H_5 = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\cdot CO_2\end{matrix}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + OH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Die Formulirung der Vorgänge, durch welche Hydrazone aus Diazoverbindungen entstehen, ist abhängig von den Anschauungen über die Constitution der Diazohydrate. Denn da jene Kuppelungs-Reactionen meist in neutraler, schwach essigsaurer oder verdünnt alkalischer Lösung ausgeführt werden, so werden die Diazokörper im Moment der Reaction in der Form der Hydrate zugegen sein. Formulirt man nun die Diazohydrate nach Kekulé, so kann man annehmen, dass anfänglich durch einfache Wasserabspaltung ein Azokörper entsteht, der sich dann in ein Hydrazon umlagert:

$$C_6H_5-N=N-OH + CH_2< - H_2O = C_6H_5-N=N-CH<,$$

$$= C_6H_5-NH-N=C<;$$

oder man kann annehmen, dass zunächst eine Lösung der Stickstoffdoppelbindung durch Addition und darauf Wasserabspaltung erfolgt:

$$C_6H_5-N{=}N-OH + CH_2\langle = C_6H_5-NH-\overset{OH}{\overset{|}{N}}-CH\langle$$

$$= C_6H_5-NH-N{=}C\langle + H_2O;$$

letztere Interpretation lässt auch die eigenthümliche Reaction zwischen Diazokörpern und Methyl-acetessigester leicht verständlich erscheinen:

$$C_6H_5-N{=}N-OH + \underset{CO\cdot CH_3}{\underset{|}{CH}}\langle^{CH_3}_{CO_2\cdot C_2H_5} = C_6H_5-NH-\underset{OH}{\underset{|}{N}}-\underset{CO\cdot CH_3}{\underset{|}{C}}\langle^{CH_3}_{CO_2\cdot C_2H_5}$$

$$= C_6H_5-NH-N{=}C\langle^{CH_3}_{CO_2\cdot C_2H_5} + OH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Eine ähnliche Interpretation führt auch bei Benutzung der BLOMSTRAND'schen Formeln[1] zum Ziel:

$$C_6H_5-N\langle^{OH}_{N} + CH_2\langle = C_6H_5-\overset{H\ H\ OH}{N}-N-C\langle$$

$$= C_6H_5-NH-N{=}C\langle + H_2O.$$

Zur Erklärung jener Reactionen ist auch die Annahme gemacht worden, die Diazohydrate seien desmotrope Substanzen, die auch in der Nebenform der Nitrosamine[1] reagiren könnten:

$$C_6H_5-NH-NO + CH_2\langle = C_6H_5-NH-N{=}C\langle + H_2O.$$

Die Nomenclatur der eben besprochenen Combinationsprodukte müsste den heutigen Anschauungen entsprechend sich auf die Hydrazon-Auffassung stützen, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\ \| \\ \quad\quad\quad N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$: Ketohydrazon des Diketobuttersäureesters;

man zieht es indessen heute häufig noch vor, die einzelnen Verbindungen als Azoverbindungen zu bezeichnen, um ihre Entstehung durch den Namen besser anzudeuten, nennt also z. B. obige Verbindung auch jetzt meist noch Benzol-azo-acetessigester, da sie aus Diazobenzol und Acetessigester gewonnen wird.

---

[1] Die Formeln von BLOMSTRAND (vgl. S. 300) sind neuerdings seit dem Druck des Abschnitts über die Constitution der Diazoverbindungen im Verlaufe der Discussionen über das Isomerie-Verhältniss zwischen Diazo- und Isodiazo-Körpern (vgl. S. 297, 303) wieder als bester Ausdruck für die Constitution der Diazo-Säuresalze hervorgetreten; dagegen sind die Nitrosamin-Formeln der Isodiazokörper (vgl. S. 181, 297) wieder unwahrscheinlich geworden; vgl. hierüber noch Anm. 3 auf S. 402.

Glyoxalphenylosazon[1] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht aus Glyoxal, Glykolaldehyd, Amidoacetaldehyd durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin (vgl. Bd. I, S. 845, 871, 945—946), krystallisirt aus Alkohol in feinen, blassgelben Blättchen, schmilzt bei 177° und ist in Wasser, Alkalien und stark verdünnten Säuren fast unlöslich. — **Succinaldehyd-dihydrazon**[2] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ — aus Succinaldoxim (Bd. I, S. 846) und Phenylhydrazin — schmilzt bei 124—125°.

Diacetyl-ketophenylhydrazon[3,4] $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 133°. **Diacetylphenylosazon**[3—5] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 240—242°, **Diacetyl-phenylhydrazoxim**[6] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ bei 158°.

Acetonylaceton-dihydrazon[7] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet fast weisse, glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 120°.

Methylglyoxal-ketophenylhydrazon[8] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_3$ (Benzol-azo-aceton, vgl. S. 328) entsteht durch Combination von Diazobenzol mit Acetessigsäure (vgl. S. 330), bildet feine, hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 148—149° und liefert durch Einwirkung von Phenylhydrazin das **Methylglyoxal-phenylosazon**[8] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ — Schmelzpunkt 145° —, das auch aus Methylglyoxal, Acetol und Isonitrosoaceton (vgl. Bd. I, S. 859, 872) durch Einwirkung von Phenylhydrazin erhalten wird.

Mesoxalaldehyd-ketodihydrazon[9] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Aceton-disazo-benzol) entsteht durch Combination von Diazobenzol mit Acetondicarbonsäure (vgl. die analoge Bildung des Diisonitrosoacetons Bd. I, S. 860), bildet gelbrote Nadeln, schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 175—176° und löst sich in Alkalien mit tief orangerother Farbe. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin geht es über in **Mesoxaldehydtrihydrazon**[9] $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ — gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 166° —, welches durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Benzol-azo-phenylpyrazol liefert:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\begin{cases}CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{cases} - NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C\begin{cases}CH:N\\ \quad\ \ |\\ CH-N\cdot C_6H_5\end{cases}.$$

Ueber die **Hydrazone und Osazone der Zuckerarten** vgl. Bd. I, S. 883—885, 891, 893—895, 897, 899—903, 914, 917, 919—921.

---

[1] E. Fischer, Ber. **17**, 575 (1884); **26**, 96 (1893). — Pinner, Ber. **17**, 2001 (1884). — Pickel, Ann. **232**, 231 (1886). — Alviss, Ber. **26**, Ref. 410 (1893). — E. Fischer u. Hunsalz, Ber. **27**, 182 (1894).

[2] Ciamician u. Zanetti, Ber. **22**, 1974 (1889); **23**, 1784 (1890).

[3] v. Pechmann, Ber. **21**, 1413 (1888). — v. Pechmann und Dahl, Ber. **23**, 2423 (1890).

[4] Japp u. Klingemann, Ber. **21**, 549 (1888). Ann. **247**, 219, 222 (1888).

[5] Fittig, Daimler u. Keller, Ann. **249**, 203 (1888). — v. Pechmann, Ber. **21**, 2754 (1888). — Künne, Ber. **28**, 2038 (1895).

[6] v. Pechmann u. Wehsarg, Ber. **21**, 2997 (1888).

[7] Paal, Ber. **18**, 60 (1885).

[8] v. Richter u. Münzer, Ber. **17**, 1928 (1884). — Japp u. Klingemann, Ber. **20**, 3192, 3398 (1887). Ann. **247**, 198, 207, 218 (1888). — Bamberger, Ber. **24**, 3260 (1891). — H. Goldschmidt u. Pollak, Ber. **25**, 1344 (1892). — v. Pechmann, Ber. **20**, 2543 (1887); **21**, 2755 (1888). — Laubmann, Ann. **243**, 248 (1887).

[9] v. Pechmann u. Jenisch, Ber. **24**, 3255 (1891). — v. Pechmann, Ber. **25**, 3190 (1892). — v. Pechmann u. Vanino, Ber. **27**, 219 (1894).

Diketobuttersäure-ketophenylhydrazon [1] $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ Benzol-azo-acetessigsäure) entsteht durch Verseifung ihres Esters, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättchen, schmilzt bei 162° und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Der Aethylester $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Benzol-azo-acetessigester) entsteht durch Combination von Diazobenzol mit Acetessigester (vgl. S. 329—330), krystallisirt in gelben, glänzenden Prismen, schmilzt bei 82—83° und bildet mit Alkalien Salze, die durch überschüssiges Alkali sehr leicht zu den Salzen der freien Säure verseift werden.

Mesoxalsäure-phenylhydrazon [2] $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2$ (Benzol-azo-malonsäure), vgl. S. 328, bildet feine gelbe Nadeln und schmilzt bei 163—164° unter stürmischer Gasentwickelung; der Dimethylester (Schmelzpunkt 61—62°) löst sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. — Als Halbnitril der Estersäure sind die Combinationsprodukte des Diazobenzols bezw. seiner Homologen und Substitutionsprodukte mit Cyanessigester[3] anzusehen, welche durch eigenthümliche Isomerie-Verhältnisse Interesse erregen; sie existiren nämlich in zwei isomeren Formen — der **Benzol-azo-cyanessigester** z. B. in zwei Modificationen vom Schmelzpunkt 125° und 82° —, welche in einander umgewandelt werden können. Vielleicht sind in diesem Fall Azoverbindung und Hydrazon:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \text{ und } C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)$$

gesondert existenzfähig; oder beide Modificationen sind Hydrazone, aber stereoisomer (vgl. Kap. 30, IV):

$$\begin{array}{c} CN \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CN \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} .$$

Dioxyweinsäure-phenylosazon [4] $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ bildet ein orangegelbes Pulver und ist in Wasser sehr schwer löslich; ihre Alkalisalze sind gelb bis roth gefärbt. Die Sulfosäure $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, gewinnbar durch Condensation von Phenylhydrazinsulfosäure (vgl. S. 320) mit Dioxyweinsäure (vgl. Bd. I, S. 986), bildet als Natriumsalz (schön orangegelbes, krystallinisches Pulver) einen werthvollen gelben Wollfarbstoff — das **Tartrazin**, welches auf der thierischen Faser im sauren Bade ein schönes, sehr licht- und walk-echtes Goldgelb erzeugt.

---

[1] V. Meyer, Ber. **10**, 2075 (1877); **21**, 2121 Anm. (1888). — Züblin, Ber. **11**, 1417 (1878). — v. Richter u. Münzer, Ber. **17**, 1926 (1884). — Bamberger, Ber. **17**, 2415 (1884). — Leuckart u. Holzapfel, Ber. **22**, 1406 (1889). — Bamberger u. Wheelwright, Ber. **25**, 3201 (1892). — Knorr u. Reuter, Ber. **27**, 1170 (1894). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **52**, 93 (1895).

[2] E. Fischer, Ber. **17**, 578 (1884). — Elbers, Ann. **227**, 356 (1885). — R. Meyer, Ber. **21**, 118 (1888); **24**, 1241 (1891). — v. Pechmann, Ber. **24**, 866 (1891); **25**, 3175 (1892); **28**, 858 (1895).

[3] Haller, Compt. rend. **106**, 1171 (1888). — Krückeberg, J. pr. [2] **46**, 579 (1892); **47**, 591 (1893); **49**, 321 (1894). — Haller u. Brancovici, Compt. rend. **116**, 714 (1893). — Uhlmann, J. pr. [2] **51**, 217 (1895). — Marquardt, J. pr. [2] **52**, 160 (1895). — Favrel, Compt. rend. **122**, 844 (1896).

[4] Ziegler u. Locher, Ber. **20**, 834 (1887). — Tafel, Ber. **20**, 244 (1877). — Knorr, Ber. **21**, 1204 (1888). — W. Wislicenus u. Jensen, Ber. **25**, 3448 (1892). — Anschütz u. Pauly, Ber. **28**, 64 (1895).

Zur Charakteristik der **Combinationsprodukte von Diazoverbindungen mit Nitrokörpern der Fettreihe**[1] seien die zwei einfachsten Verbindungen dieser Art erwähnt. **Benzol-azo-nitromethan** $CH(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet glänzende gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 84—85°, **Benzol-azo-nitroäthan** $CH_3\cdot C(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ orangefarbene Blättchen vom Schmelzpunkt 136—137° (bei raschem Erhitzen 140—141°); die Verbindungen besitzen ausgesprochene Säurenatur, lösen sich in Alkalien mit rother Farbe und werden auf Säurezusatz wieder in gelben Flocken abgeschieden.

Formazyl-Verbindungen[2].

Als Formazyl-Gruppe bezeichnet man den Atomcomplex:

$$-C\begin{matrix}\nearrow N{=}N\cdot R\\ \searrow N\cdot NH\cdot R\end{matrix};$$

die „Formazyl-Verbindungen", deren Molecüle diesen Complex enthalten, sind mithin gewissermassen zugleich Azokörper und Hydrazone — „Azohydrazone".

Einige, vermuthlich hierher gehörige Verbindungen sind schon als Oxydationsprodukte gewisser Harnstoffderivate des Phenylhydrazins S. 316—317 erwähnt worden; das Oxydationsprodukt des Diphenylthiocarbazids z. B. ist vielleicht zu formuliren:

$$SH\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \searrow N{=}N\cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Neuerdings beobachteten Bamberger, v. Pechmann und W. Wislicenus unabhängig von einander, dass sich die Formazylkörper in vielen Fällen ausserordentlich leicht durch Kuppelungsreactionen bilden; im Anschluss an diese Beobachtung hat die Gruppe der Formazylkörper

[1] V. Meyer u. Ambühl, Ber. **8**, 751, 1073 (1875). — Friese, Ber. **8**, 1078 (1875). — V. Meyer, Ber. **9**, 384 (1876); **21**, 14 (1888). — Barbieri, Ber. **9**, 386 (1876). — Hallmann, Ber. **9**, 389 (1876). — Wald, Ber. **9**, 393 (1876). — Askenasy u. V. Meyer, Ber. **25**, 1704 (1892). — Keppler u. V. Meyer, Ber. **25**, 1712 (1892). — Russanow, Ber. **25**, 2637 (1892). — v. Pechmann, Ber. **25**, 3197 (1892). — Duden, Ber. **26**, 3010 (1893). — Holleman, Rec. trav. chim. **13**, 408 (1894). — Bamberger, Ber. **27**, 155 (1894).

[2] Bamberger u. Wulz, Ber. **24**, 2793 (1891). — Bamberger, Ber. **24**, 3260 (1891); **25**, 3547 (1892); **27**, 155 (1894). — Claisen, Ber. **25**, 746 (1892). — v. Pechmann, Ber. **25**, 3175 (1892); **27**, 320, 1679 (1894). — Bamberger u. Wheelwright, Ber. **25**, 3201 (1892). — W. Wislicenus u. Jensen, Ber. **25**, 3453 (1892). — W. Wislicenus, Ber. **25**, 3456 (1892). — Bamberger u. Lorenzen, Ber. **25**, 3539 (1892). — Bamberger u. de Gruyter, Ber. **26**, 2385, 2783 (1893). — Bamberger u. Kuhlemann, Ber. **26**, 2978 (1893). — Bamberger u. Jens Müller, Ber. **27**, 147 (1894). — v. Pechmann u. Runge, Ber. **27**, 323, 1693, 2920 (1894). — Pinner, Ber. **27**, 3273 Anm. (1894). — Klebs, Ztschr. f. physiol. Chem. **19**, 305 (1894). — Jagerspacher, Ber. **28**, 1283 (1895). — v. Pechmann u. Wedekind, ebenda, 1688. — Claisen, Ann. **287**, 368 (1895). — Walther, J. pr. [2] **52**, 430 (1895).

eine sehr eingehende Bearbeitung durch BAMBERGER, v. PECHMANN und ihre Schüler gefunden.

Formazylverbindungen entstehen nämlich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazone, welche einen primären Hydrazinrest enthalten:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N{=}C\begin{smallmatrix}\diagup X\\ \diagdown Y\end{smallmatrix},$$

wenn sich an Stelle von X oder Y Wasserstoff oder leicht abspaltbare Radicale — wie $\cdot CO\cdot OH$, $\cdot CO\cdot CH_3$ — befinden.

Die folgenden Beispiele mögen dies erläutern:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + OH\cdot N_2\cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3\cdot CO\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N:N\cdot C_6H_5\\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix},$$

$$CH_3\cdot CO\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N:N\cdot C_6H_5\\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix} + OH\cdot N_2\cdot C_6H_5 = CH_3\cdot CO\cdot OH + C_6H_5\cdot N:N\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N:N\cdot C_6H_5\\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}.$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO_2H\\ |\\ CH_3\cdot CO\end{matrix} + OH\cdot N_2\cdot C_6H_5 = CO_2 + H_2O + \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot N:N\cdot C_6H_5\\ |\\ CH_3\cdot CO\end{matrix}.$$

Da nun Verbindungen der Fettreihe, die Carbonyl-, Nitro-Gruppen etc. enthalten, mit Diazoverbindungen, wie im vorigen Abschnitt besprochen wurde, häufig zunächst unter Bildung solcher Hydrazone reagiren, welche die obige Bedingung erfüllen, so beobachtet man bei Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Diazobenzol in diesen Fällen häufig direct die Bildung von Formazylkörpern. So erhält man z. B. aus Aceton und Diazobenzol das Formazylmethylketon $CH_3\cdot CO\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N:N\cdot C_6H_5\\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$, aus Acetessigsäure (1 Mol.) und Diazobenzol (3 Mol.) das Formazyl-azobenzol:

$$CH_2\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO\cdot CH_3\end{smallmatrix} \longrightarrow C\begin{smallmatrix}\diagup N:N\cdot C_6H_5\\ -N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \diagdown N:N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix} \text{ etc.}$$

Die Formazylkörper sind meist sehr krystallisationsfähige, dunkelrothe Substanzen mit farbigem Reflex, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer bis violetter Farbe löslich. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure werden sie in ein Hydrazin und ein Säurehydrazid gespalten (vgl. S. 313):

$$R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N\cdot NH\cdot R_I\\ \diagdown N:N\cdot R_{II}\end{smallmatrix} + H_2O + H_2 = R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown NH\cdot NH\cdot R_{II}\end{smallmatrix} + H_2N\cdot NH\cdot R_I,$$

durch Oxydation in farblose Basen — Tetrazoliumhydroxyde — verwandelt:

$$R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot NH\cdot R_I\\ \searrow N:N\cdot R_{II}\end{matrix} \longrightarrow R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot N(OH)\cdot R_I\\ \searrow N:N\cdot R_{II}\end{matrix} \dashrightarrow R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot N\cdot R_I\\ \searrow N:\overset{|}{\underset{V}{N}}\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow R_{II}\end{matrix}\end{matrix},$$

Tetrazoliumhydroxyde

welche durch alkalische Reduktionsmittel wieder in die ursprünglichen Formazylkörper zurückgeführt werden. Durch Einwirkung von concentrirten Mineralsäuren gehen sie in Verbindungen der Phentriazin-Gruppe über:

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow N=N\\ \searrow\end{matrix}\quad \begin{matrix}N\\ |\\ C-X\\ \| \\ N-NH\cdot C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=N\\ |\quad C-X\\ N=\end{matrix} + H_2N\cdot C_6H_5.$$

Formazylwasserstoff $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht aus der Formazylcarbonsäure (s. unten) durch Kohlensäure-Abspaltung, ferner durch Einwirkung von Diazobenzol auf freie Malonsäure:

$$(CO_2H)_2CH_2 + OH\cdot N:N\cdot C_6H_5 = H_2O + (CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

$$(CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot N:N\cdot OH = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2CO_2 + H_2O$$

und neben Formylphenylhydrazin bei Behandlung von Ameisensäureester oder besser Orthoameisensäureester mit Phenylhydrazin, bildet ponceaurothe Nadeln mit blauem Schimmer und schmilzt unter Aufschäumen bei 117—119°.

Formazylcarbonsäure $CO_2H\cdot C(N:N\cdot C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ entsteht durch Verseifung ihres Esters, bildet kirschrothe, seidenglänzende Nädelchen mit blauem Oberflächenschimmer und schmilzt unter lebhafter Kohlensäure-Entwickelung — rasch erhitzt — bei 162—164°. — Der Aethylester entsteht durch Einwirkung von Diazobenzol auf Benzol-azo-acetessigester (bezw. auf Acetessigester selbst):

$$\begin{matrix}C_2H_5\cdot CO_2\cdot C-CO\cdot CH_3\\ \| \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + OH\cdot N:N\cdot C_6H_5 = OH\cdot CO\cdot CH_3 + \begin{matrix}C_2H_5\cdot CO_2\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5\\ | \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

und schmilzt — rasch erhitzt — bei 115—117°.

Formazyl-azo-benzol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(\cdot N:N\cdot C_6H_5)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$ entsteht ausserordentlich häufig als Endprodukt der Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Körper mit den Atomgruppen $-CO\cdot CH_3$ resp. $-CO-CH_2-CO-$ infolge successive verlaufender Abspaltungsprocesse, z. B. bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigester, wobei die folgenden (sämmtlich isolirten) Zwischenprodukte anzunehmen sind:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \| \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \| \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix} \dashrightarrow$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot CO_2K\\ \| \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5\\ \| \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix},$$

erwähnt sei ferner seine Bildung durch Combination von Diazobenzol mit Formazylwasserstoff; am leichtesten darzustellen dürfte es durch Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd sein:

$$H\cdot CO\cdot CH_3 + 3OH\cdot N:N\cdot C_6H_5 = H\cdot CO\cdot OH + \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ | \\ N:N\cdot C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

Es bildet dunkelrothe glänzende Blättchen, welche — rasch erhitzt — bei 162—163° schmelzen.

Diformazyl $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C-C\!\!<\!\!\begin{matrix} N:N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ entsteht durch erschöpfende Behandlung von Verbindungen, welche die Gruppe $-CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO-$ enthalten, mit alkalischem Diazobenzol, z. B. aus Lävulinsäure:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2 \\ | \\ CO_2H\cdot CH_2 \end{matrix} + 4OH\cdot N:N\cdot C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot OH \\ \\ CO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C\!\!<\!\!\begin{matrix} N:N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \\ | \\ C\!\!<\!\!\begin{matrix} N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ N:N\cdot C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix} + 3H_2O.$$

Es krystallisirt in grünlichbraunen, diamantglänzenden Blättchen, schmilzt bei 226°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein indigblauer Farbe, ist eine starke Base, deren Salze in reinem Wasser leicht, in kaltem säurehaltigen dagegen äusserst schwer löslich sind, und wird durch alkoholisches Schwefelammonium leicht in Diamidrazon (S. 316) übergeführt.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Verbindungen, deren Molecüle mehr als zwei Stickstoffatome in directer Bindung mit einander enthalten.

(Diazoamidokörper, Diazoïmide, Tetrazone etc.)

I. Diazoamido-Verbindungen.

In den Molecülen der Diazoamido-Verbindungen nimmt man eine durch die kettenförmige Anordnung dreier Stickstoffatome ausgezeichnete Gruppe:

$$-N{=}N-NH-$$

an. Die Diazoamidokörper sind von P. Griess entdeckt.

Man kann das Gebiet der Diazoamidokörper in zwei Abtheilungen zerlegen, da man sowohl solche Verbindungen kennen gelernt hat, bei denen der Dreistickstoff-Complex beiderseits an Kohlenstoffatome aromatischer Kerne gebunden ist:

$$C_6H_5-N{=}N-NH\cdot C_6H_5, \qquad C_6H_5-N{=}N-N(C_2H_5)-C_6H_5 \text{ etc.,}$$

wie auch solche Verbindungen, die ihn nur einerseits „aromatisch gebunden" enthalten:

$$C_6H_5-N{=}N-N(CH_3)_2, \qquad C_6H_5-N{=}N-NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5 \text{ etc.}$$

Diazoamidokörper, welche die Gruppe N_3H beiderseits aromatisch gebunden enthalten.

Die dieser Gruppe angehörenden Verbindungen bilden sich sehr leicht, wenn man Diazoverbindungen auf primäre aromatische Amine in

neutraler oder essigsaurer Lösung einwirken lässt (vgl. S. 259—260); — ein Verfahren, welches sowohl symmetrisch wie unsymmetrisch constituirte Diazoamidokörper herzustellen gestattet:

$$C_6H_5—N_2—OH + NH_2\cdot C_6H_5 = C_6H_5—N{=}N—NH\cdot C_6H_5 + H_2O.$$
$$C_6H_5—N_2—OH + NH_2\cdot C_6H_4\cdot Br = C_6H_5—N{=}N—NH\cdot C_6H_4Br + H_2O.$$

Auch bei Ausschluss von Wasser [1] entstehen — durch Wechselwirkung zwischen festen Diazochloriden und aromatischen Aminen — die Diazoamidokörper. Sie bilden sich ferner durch Combination von Isodiazohydraten mit Aminen in alkoholischer Lösung [2].

Die symmetrisch constituirten Diazoamidokörper werden ferner direct durch Einwirkung von salpetriger Säure (1 Mol.) auf aromatische Amine (2 Mol.) erhalten [3]:

$$2C_6H_5\cdot NH_2 + OH\cdot NO = C_6H_5\cdot NH—N{=}N\cdot C_6H_5 + 2H_2O,$$

wobei wahrscheinlich intermediär die Bildung einer Isodiazoverbindung anzunehmen ist [4] (vgl. S. 182, 281). Statt der freien, bezw. nascirenden salpetrigen Säure kann man auch Verbindungen anwenden, die leicht salpetrige Säure abspalten, wie Amylnitrit [5] oder Nitrosamine [6].

Erwähnenswerth ist noch die Bildung von Diazoamidoverbindungen durch Condensation von Nitrosoaniliden (vgl. S. 190) mit primären Aminen [7] in alkoholischer Lösung, welche unter Abspaltung des Säurerestes verläuft:

$$C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NO + NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$
$$= C_6H_5\cdot NH\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

Darstellung von Diazoamidobenzol aus Diazobenzolchlorid und Anilin: Zu einer Diazobenzolchloridlösung, welche in der S. 281 angegebenen Weise dargestellt ist, giebt man unter Umrühren eine durch Eis gekühlte Lösung von 13 g salzsaurem Anilin. Fügt man nun eine kalte, möglichst concentrirte wässerige Lösung von 50 g krystallisirtem Natriumacetat hinzu, wodurch die salzsaure Lösung in eine essigsaure Lösung verwandelt wird, so beginnt die Abscheidung des Diazoamidobenzols. Nach halbstündigem Stehen saugt man es ab, wäscht gut mit Wasser aus, trocknet es auf Thon und krystallisirt aus Ligroïn um.

Directe Darstellung von Diazoamidobenzol aus Anilin [8]: Man fügt eine Lösung von 5·2 g Natriumnitrit und 10 g krystallisirtem Natriumacetat in ca. 100 ccm Wasser unter Kühlung mit Wasser zu einer Lösung von 15 g salzsaurem Anilin in ca. 300 ccm Wasser, lässt das Gemisch in kaltem Wasser stehen und filtrirt

[1] Vgl. H. Goldschmidt u. Bardach, Ber. **25**, 1369 (1892).
[2] Bamberger, Ber. **28**, 838 (1895).
[3] Griess, Ann. **121**, 258 (1862).
[4] Vgl. Bamberger, Ber. **28**, 828 (1895).
[5] V. Meyer u. Ambühl, Ber. **8**, 1074 Anm. (1875). — Vgl. auch Haller u. Guyot, Compt. rend. **116**, 354 (1893).
[6] V. Pechmann u. Frobenius, Ber. **27**, 655 (1894). — Vgl. dazu O. N. Witt. Ber. **10**, 1309 (1877).
[7] v. Pechmann u. Frobenius, Ber. **27**, 656 (1894).
[8] Nach einer privatim mitgetheilten Vorschrift von Bamberger.

nach etwa 20 Minuten den nun reichlich entstandenen Niederschlag von Diazoamidobenzol ab.

Die Diazoamidokörper sind krystallinische Verbindungen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich. Man erhält sie gewöhnlich in Krystallen von intensiv gelber Färbung. Doch wird diese Färbung vielleicht theilweise durch geringe Beimengungen verursacht; so wird das Diazoamidotoluol z. B., das man direct bei der Darstellung stets stark gelb erhält, fast farblos, wenn man es in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit Schwefelammonium digerirt[1].

Die Diazoamidokörper besitzen sehr schwach basische Eigenschaften; man kennt unbeständige Platindoppelchloride[2] derselben, wie $(C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_5 . HCl)_2PtCl_4$. Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom ist durch Metallatome vertretbar[3]. So entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Diazoamidobenzol und Silbernitrat das Silbersalz $C_6H_5 \cdot N_3Ag \cdot C_6H_5$ in Form von rothgelben Nadeln; Natrium löst sich in einer Lösung von Diazoamidobenzol unter Wasserstoff-Entwickelung und Bildung eines ätherlöslichen Natriumsalzes $C_6H_5 \cdot N_3Na \cdot C_6H_5$ auf, welches beim Abdunsten des Aethers in langen gelbrothen Nadeln auskrystallisirt und von Wasser sofort zersetzt wird. Das Natriumsalz des an sich orangegelb gefärbten p-Dinitrodiazoamidobenzols $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bildet intensiv bronceglänzende, grünstichig stahlblaue Nadeln, löst sich in heissem Alkohol und heissem alkalihaltigem Wasser sehr leicht mit permanganat-ähnlicher Farbe, wird aber beim Kochen mit alkalifreiem Wasser zerlegt.

Die Diazoamidokörper können, wenn man die Diazokörper nach Kekulé formulirt, als „Anilide der Diazoverbindungen" aufgefasst werden — eine Betrachtungsweise, die früher häufig benutzt wurde und für die Benennung der einzelnen Körper Vortheile bietet; so kann z. B. die Verbindung $C_6H_5—N=N—NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ als Diazobenzol-Toluidid bezeichnet werden. Diese Auffassung wird besonders durch eine Reihe von Reactionen nahe gelegt, welche gewissermassen auf einer „Verseifung" der Diazoamidokörper zu Diazoverbindungen und Aminen beruhen. So wird Diazoamidobenzol in ätherischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasserstoffsäure in Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsaures Anilin:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2HBr = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + HBr . H_2N \cdot C_6H_5$$

gespalten; analog werden Diazoamidokörper durch längeres Stehenlassen

[1] Vgl. Bernthsen u. Goske, Ber. **20**, 928 (1887). — Vgl. indess auch Bamberger, Ber. **27**, 2933 (1894).

[2] Griess, Ann. **121**, 261, 270, 277 (1862).

[3] Griess, Ann. **37**, 53 Anm. (1866). — Meldola u. Streatfield, Journ. Soc. **49**, 627 (1886); **51**, 445 (1887). Ber. **27**, 2202 (1894). — Bamberger, Ber. **27**, 1952, 2599 Anm. (1894). — Beckh u. Tafel, ebenda, 2315.

mit concentrirter Salzsäure in der Kälte häufig sehr glatt in Diazochloride und Amine zerlegt[1]:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N{-}NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 2HCl$$
$$= NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl.H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2.$$

Bei anderen Reactionen, welche gleichzeitig Bedingungen für weitere Zersetzung der primär abgespaltenen Diazokörper mit sich bringen, erhält man Umwandlungsprodukte der Diazokörper. So entstehen durch Reduction Hydrazine:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + 4H = C_6H_5{-}NH \cdot NH_2 + NH_2{-}C_6H_5;$$

durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Diazoamidobenzol in Phenol, Stickstoff und Anilin gespalten, doch sind manche Diazoamidokörper sehr beständig[2] gegen Kochen mit Säuren. Die Rückbildung von Diazokörpern aus Diazoamido-Verbindungen kann bei Annahme der Blomstrand'schen Formeln (vgl. Anm. 1 auf S. 331) für Diazosalze folgendermassen formulirt werden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}N \\ \quad \| \\ \quad N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} + 2HCl = \begin{array}{l} \qquad\quad /Cl \\ C_6H_5{-}N\langle \\ \quad | \qquad \backslash H \\ \quad N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} + HCl$$
$$= \begin{array}{l} C_6H_5{-}N{-}Cl \\ \qquad \vdots \\ \qquad N \end{array} + C_6H_5 \cdot NH_2 . HCl.$$

Der Aminrest der Diazoamidokörper kann bei der Einwirkung von Phenolen[3] und Metadiaminen[4] unter Bildung von Azokörpern ausgetauscht werden. So entsteht durch gelindes Erwärmen von Diazoamidobenzol mit Phenol Oxyazobenzol:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

Versetzt man die alkoholische Lösung eines Diazoamidokörpers mit einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin, so wird zwar nicht direct, wie bei Anwendung von Diazokörpern, eine Reaction durch Farbenveränderung wahrgenommen; dieselbe tritt aber sofort auf Zusatz von Essigsäure ein, indem die Flüssigkeit sich durch Bildung eines Chrysoidins (vgl. S. 265) tief orangeroth färbt[5].

In den eben erwähnten Reactionen verhalten sich die Diazoamidokörper, soweit es das Resultat der Umsetzungen betrifft, wie Diazokörper; sie stehen indess hinter den äusserst reactionsfähigen Diazokörpern in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der sie diese Reactionen erleiden, erheblich zurück. Den gleichen Unterschied finden wir in

---

[1] Vgl. Meldola u. Streatfield, Journ. Soc. **51**, 434 (1887); **55**, 412 (1889).
[2] Vgl. Zettel, Ber. **26**, 2471 (1893). — Vgl. dazu auch Herschmann, Ber. **27**, 767 (1894).
[3] Heumann u. Oeconomides, Ber. **20**, 372, 904 (1887).
[4] O. N. Witt, Ber. **10**, 1309 (1877). — Friswell u. Green, Journ. Soc. **47**, 923 (1885).
[5] Vgl. auch über Färbungen mit eisessigsaurem α-Naphtylamin Bamberger, Ber. **28**, 839 Anm. (1895).

ihrem Verhalten gegen Hitze; die Diazoamido-Verbindungen können meist noch ohne Entwickelung von Stickstoff geschmolzen werden; erst bei höherer Erhitzung verpuffen sie, aber auch nicht mit der ausserordentlichen Heftigkeit, wie die Diazokörper. Die Zersetzung durch Hitze[1] lässt sich zu einem ruhig (ohne Explosion) verlaufenden Processe gestalten, wenn man den Diazoamidokörper mit Sand mischt oder ihn in einem hoch siedenden Lösungsmittel — Anilin, flüssiges Paraffin — allmählich erhitzt; man findet dann, dass $^2/_3$ des Gesammtstickstoffs gasförmig ausgeschieden werden; als Zersetzungsprodukte des Diazoamidobenzols konnten ferner Amidodiphenyle (o und p) in erheblichen Mengen isolirt werden:

$$C_6H_5—N{=}N—NH—C_6H_5 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + N_2.$$

Der bisher festgehaltenen Betrachtungsweise, nach welcher die Diazoamidokörper als Anilide von Diazokörpern[2] aufgefasst werden, kann eine andere gegenübergestellt werden, welche sie als aromatische Amine, die in der Amidgruppe durch eine Azogruppe substituirt sind, erscheinen lässt. Von diesem Standpunkt aus kann die sehr wichtige und allgemeine **Umwandlung der Diazoamidokörper in Amidoazokörper**[3] (vgl. S. 260), z. B.:

$$C_6H_5—NH—N{=}N—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—N{=}N—C_6H_4\cdot NH_2,$$

als ein specieller Fall jener schon häufig erwähnten Erscheinung angesehen werden, dass Substituenten der Amidgruppe die Tendenz besitzen, mit einem Kernwasserstoffatom (o oder p) den Platz zu tauschen (vgl. S. 183, 184, 185, 190, 219, 236—237).

Diese Umwandlung erfolgt z. B., wenn man Diazoamidobenzol in kalter verdünnter Salzsäure suspendirt stehen lässt, oder wenn man es in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin, Chlorzink oder Chlorcalcium zusammen bringt. Sie nimmt einen besonders glatten Verlauf, wenn man die Diazoamidoverbindung — gelöst in dem entsprechenden freien Amin — mit dem salzsauren Salz des Amins gelinde erwärmt (vgl. S. 264 die Darstellung von Amidoazobenzol); ist die Parastellung des Amins frei, so entstehen Paraamido-Azokörper:

$$C_6H_4(CH_3)—NH—N{=}N—C_6H_4(CH_3) \longrightarrow C_6H_4(CH_3)—N{=}N—C_6H_3(CH_3)—NH_2,$$

[1] Heusler, Ann. **260**, 227 (1890). — R. Hirsch, Ber. **25**, 1973 (1892).

[2] Im Lichte der neueren Anschauungen über das Verhältniss zwischen Diazokörpern und Isodiazokörpern (vgl. Anm. 3 auf S. 402) wären die Diazoamidoverbindungen indess die Anilide der Isodiazoverbindungen.

[3] Kekulé, Ztschr. Chem. **1866**, 689. — Friswell u. Green, Journ. Soc. **47**, 917 (1885). — H. Goldschmidt u. Bardach, Ber. **25**, 1347 (1892).

bei besetzter Parastellung dagegen Orthoamidoazokörper:

$$CH_3-\langle C_6H_4\rangle-NH-N{=}N-\langle C_6H_4\rangle-CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3-\langle C_6H_3\rangle(-NH_2)(-N{=}N-\langle C_6H_4\rangle-CH_3).$$

Wendet man ein Amin an, welches ein anderes Radical als die Diazoamido-Verbindung enthält, so gelingt zuweilen auch die Darstellung von Amidoazokörpern mit zwei verschiedenen Radicalen; man erhält z. B. aus p-Diazoamidotoluol durch Erwärmen mit salzsaurem Anilin in Anilinlösung p-Toluol-azo-anilin:

$$CH_3-\langle C_6H_4\rangle-NH-N{=}N-\langle C_6H_4\rangle-CH_3 \longrightarrow$$

$$NH_2-\langle C_6H_4\rangle-N{=}N-\langle C_6H_4\rangle-CH_3.$$

In solchen Fällen lässt sich indess nachweisen, dass der Bildung des Amidoazokörpers die Bildung eines anderen Diazoamidokörpers vorausgeht, der durch Austausch der Radicale entstanden ist, so beim obigen Beispiel diejenige des Diazoamidobenzoltoluols:

$$\langle C_6H_5\rangle-NH-N{=}N-\langle C_6H_4\rangle-CH_3.$$

Eine experimentell gestützte, befriedigende Erklärung dieser eigenthümlichen Umwandlungen zu geben, ist bisher noch nicht gelungen; H. Goldschmidt u. Bardach schlagen neuerdings die Annahme von Zwischenprodukten im Sinne folgender Gleichungen vor:

$$\begin{matrix} C_6H_5-NH \\ C_6H_5-N \end{matrix}\!\!>\!N + C_6H_5\cdot NH_2.HCl = \begin{matrix} C_6H_5-NH \\ C_6H_5-NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + C_6H_5\cdot NH_2$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5-NH \\ C_6H_5-NH \end{matrix}\!\!>\!N-C_6H_4\cdot NH_2 + HCl$$

$$= C_6H_5-N{=}N-C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NH_2.HCl$$

Diazoamidobenzol[1] (Diazobenzolanilid) $C_6H_5\cdot N_2H\cdot C_6H_5$ bildet goldgelbe, glänzende Blätter, schmilzt bei 98°; Darstellung vgl. S. 338. — **Ortho-diazoamidotoluol**[2,3] $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2H\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Orthodiazotoluol-orthotoluidid) schmilzt bei 51°, **Para-diazoamidotoluol**[4] (Paradiazotoluolparatoluidid) bei 116·5°.

---

[1] Griess, Ann. **121**, 258 (1862); **137**, 58 (1866). — Martius, Ztschr. Chem. **1866**, 381. — B. Fischer, Ber. **17**, 641 (1884). — Staedel u. Bauer, Ber. **19**, 1952 (1886).

[2] B. Fischer u. Wimmer, Ber. **20**, 1581 (1887). [3] Heusler, Ber. **24**, 4160 (1891).

[4] Griess, Ann. **121**, 277 (1866). — O. N. Witt, Ber. **10**, 1309 (1877).

Die Diazoamidoverbindungen können in Derivate übergeführt werden, welche das Wasserstoffatom der Gruppe $—N_3H—$ durch Radicale vertreten enthalten.

Hier sind zunächst die Alkyl-Derivate[1] zu nennen, wie $C_6H_5—N=N—N(CH_3)—C_6H_5$. Sie können durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Metallverbindungen der Diazoamidokörper (vgl. S. 339) oder durch Combination von Diazoverbindungen mit fett-aromatischen, secundären Aminen gewonnen werden:

$$C_6H_5 \cdot N=N—N \cdot Na \cdot C_6H_5 + Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = NaCl + C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 \cdot$$

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH + NH(CH_3) \cdot C_6H_5 = H_2O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5.$$

Lässt man Essigsäureanhydrid auf eine Lösung der Diazoamidokörper in absolutem Aether in der Kälte wirken, so erhält man Acetylderivate[2], wie $C_6H_5—N=N—N(CO \cdot CH_3)—C_6H_5$.

Phenylisocyanat (vgl. S. 194—195) wird von Diazoamido-Verbindungen leicht unter Bildung von zusammengesetzten Harnstoffen, wie $C_6H_5—N=N—N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)—C_6H_5$, fixirt[3].

Diazooxyamidobenzol $C_6H_5—N=N—N(OH)—C_6H_5$ entsteht durch Combination von Diazobenzol mit Phenylhydroxylamin (S. 245), wie auch bei der Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin[4].

Methyl-diazoamidobenzol (Diazobenzol-methylanilid) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ ist flüssig, nicht mit Wasserdampf flüchtig und erleidet beim Erhitzen explosionsartige Zersetzung. — **Benzyl-diazoamidobenzol** (Diazobenzol-benzylanilid) $C_6H_5—N=N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)—C_6H_5$ bildet schöne Nadeln und schmilzt bei 81°; bei seiner Zersetzung durch Erhitzen in flüssigem Paraffin entsteht Benzol und Benzylidenanilin:

$$C_6H_5—N=N—N(CH_2 \cdot C_6H_5)—C_6H_5 = C_6H_6 + N_2 + N(:CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5.$$

— **Acetyl-diazoamidobenzol** (Benzol-diazo-acetanilid) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ bildet feine, weisse Nädelchen, schmilzt bei 129—130°, verpufft bei höherem Erhitzen, wird durch eine alkoholische Natriumalkoholat-Lösung wieder zu Diazoamidobenzol verseift, durch Erwärmen mit Alkohol aber unter Bildung von Benzol und Acetanilid:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot CH_2(OH) = C_6H_6 + N_2 + NH(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot CHO$$

zersetzt. — **Benzol-diazo-diphenylharnstoff** $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ — aus Diazoamidobenzol und Phenylisocyanat — bildet einen weissen krystallinischen

---

[1] Vgl.: Meldola u. Streatfield, Ber. **19**, 3239 (1886); **26 Ref.**, 609 (1893). Journ. Soc. **49**, 630 (1886); **51**, 102 (1887); **55**, 412 (1889); **57**, 785 (1890). Chem. Centralbl. **1896 I**, 965, 966. — Friswell u. Green, Ber. **19**, 2034 (1886). — Bernthsen u. Goske, Ber. **20**, 925 (1887). — Nölting u. Binder, Ber. **20**, 3009 (1887). — Meldola, Journ. Soc. **55**, 610 (1889). — Heusler, Ann. **260**, 237 (1890). — Bamberger u. Wulz, Ber. **24**, 2077 (1891). — Mac Callum, Journ. Soc. **67**, 250 (1895).

[2] Heusler, Ber. **24**, 4156 (1891).

[3] H. Goldschmidt u. Molinari, Ber. **21**, 2557 (1888).

[4] Bamberger, Ber. **29**, 103 (1896).

Niederschlag, schmilzt bei 125° und wird beim Kochen mit Säuren grösstentheils im Sinne der Gleichung:

$$CO\left\langle\begin{matrix} N\left\langle\begin{matrix} N_2\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \\ NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix} NH\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. + N_2 + C_6H_5\cdot OH$$

gespalten.

Die Diazoamidoverbindungen mit zwei verschiedenen aromatischen Radicalen[1] $R\cdot N:N\cdot NH\cdot R_1$ besitzen ein besonderes Interesse für die Erscheinung der Desmotropie (vgl. Bd. I, S. 1023—1025). Wenn man einerseits das diazotirte Amin $R\cdot NH_2$ mit dem Amin $R_1\cdot NH_2$ und andererseits das diazotirte Amin $R_1\cdot NH_2$ mit dem Amin $R\cdot NH_2$ kuppelt:

$$R\cdot N_2\cdot OH + NH_2\cdot R_1 = H_2O + R\cdot N:N\cdot NH\cdot R_1$$
$$R\cdot NH_2 + OH\cdot N_2\cdot R_1 = H_2O + R\cdot NH\cdot N:NR_1,$$

so könnte man die Bildung zweier verschiedener Diazoamidokörper erwarten. Es hat sich aber gezeigt, dass stets auf den beiden Wegen eine und dieselbe Verbindung erhalten wird. Die so gebildeten Verbindungen zeigen ferner bei ihrer Spaltung ein Verhalten, welches die Auswahl zwischen den beiden denkbaren Formeln unmöglich macht. So liefert z. B. das Benzol-diazoamido-toluol $C_6H_5\cdot N_3H\cdot C_7H_7$ bei der Einwirkung von salzsaurem Dimethylanilin unter Abspaltung von Anilin p-Toluol-azo-dimethylanilin, woraus man auf die Constitution eines Diazotoluolanilids schliessen müsste:

$$C_7H_7\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C_7H_7\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + NH_2\cdot C_6H_5;$$

aber umgekehrt wird bei der Einwirkung auf überschüssiges Phenol nur p-Toluidin (kein Anilin) unter Bildung von Oxyazobenzol abgespalten, so dass man aus diesem Verhalten die Formel eines Diazobenzol-toluidids ableiten müsste:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_7H_7 + C_6H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH + NH_2\cdot C_7H_7;$$

bei der Spaltung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure endlich verhält sich die Verbindung wie ein Gemisch von Diazobenzol-toluid und Diazotoluol-anilid, indem sie Anilin, p-Toluidin, Phenol und p-Kresol als Zersetzungsprodukte liefert, — eine Erscheinung, welche man allenfalls dadurch erklären kann, dass man bei der Einwirkung der Säure zunächst die Entstehung eines Wasser-Additionsproduktes $C_6H_5\cdot NH\cdot$

[1] Griess, Ann. **137**, 60 (1866). Ber. **7**, 1618 (1874). — Sarauw u. V. Meyer, Ber. **14**, 2445 (1881). — Meldola u. Streatfield, Ber. **19**, 3239 (1886). Journ. Soc. **51**, 102 (1887); **55**, 412 (1889); **57**, 785 (1890). Chem. Centralbl. **1896 I**, 965. — Heumann u. Oeconomides, Ber. **20**, 907 (1887). — Nölting u. Binder, Ber. **20**, 3004 (1887). — H. Goldschmidt u Holm, Ber. **21**, 1016 (1888). — H. Goldschmidt u. Molinari, ebenda, 2557. — H. Goldschmidt u. Bardach, Ber. **25**, 1359 (1892). — v. Pechmann, Ber. **28**, 874 (1895). — Schraube u. Fritsch, Ber. **29**, 288 (1896).

$N(OH) \cdot NH \cdot C_7H_7$ annimmt. Wenn man nun aber in solchen desmotropen Diazoamidokörpern das Wasserstoffatom der $N_3H<$-Gruppe vermittelst der Phenylisocyanat-Reaction (vgl. S. 343) durch den Phenylharnstoff-Rest $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH—$ ersetzt, so lässt sich die Constitution des Reactionsproduktes durch Spaltung eindeutig bestimmen. Aus dem Umstand z. B., dass der aus Benzol-diazoamido-toluol entstehende zusammengesetzte Harnstoff bei der Spaltung p-Tolylphenylharnstoff $C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ liefert, folgt für denselben die Formel $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N\begin{cases} C_7H_7 \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$, während die Formel $C_7H_7 \cdot N:N \cdot N\begin{cases} C_6H_5 \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$ dadurch ausgeschlossen wird. In dieser Reaction erblickt nun H. Goldschmidt ein Mittel, um auch die Constitution der Diazoamidoverbindungen selbst zu bestimmen; er geht dabei von der Ansicht aus, dass diejenigen Reactionen, welche bei Gegenwart von Wasser, Alkohol, Säuren und ähnlichen Verbindungen verlaufen, für Constitutionsbestimmungen desmotroper Substanzen ungeeignet sind, weil bei ihnen Umlagerung durch Anlagerung z. B. der Elemente des Wassers an die Doppelbindung möglich ist; bei der Einwirkung von Phenylisocyanat aber, die bei Abwesenheit von Wasser, Alkohol, Säuren etc. verläuft, sei eine solche Umlagerung ausgeschlossen.

Diazoamidokörper, welche die Gruppe N_3H nur einerseits aromatisch gebunden enthalten.

Auch durch Kuppelung mit secundären Aminen der Fettreihe und primären Benzylaminbasen (vgl. S. 241) sind aus Diazoverbindungen Diazoamidokörper erhalten worden[1], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + NH(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3)_2 + H_2O.$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Diazobenzoldimethylamid: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3)_2$ ist ein gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel, siedet unter 12 mm Druck bei 113—114°, auch unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei ca. 240°, zeigt bei 18° das spec. Gew. 1·032 und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Basis; die wässerige Lösung der Salze zersetzt sich aber schon in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort unter Bildung von Stickstoff, Phenol und Dimethylamin.

Durch Combination von Diazobenzol mit Benzolsulfamid (vgl. S. 137) ist **Benzol-diazo-benzolsulfamid**[2] $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ erhalten;

---

[1] Baeyer u. Jäger, Ber. **8**, 148 (1875). — H. Goldschmidt u. Holm, Ber. **21**, 1016 (1888). — H. Goldschmidt u. Gessner, Ber. **22**, 928 (1889). — H. Goldschmidt u. Badl, ebenda 933. — Kröber, Ber. **23**, 1028, 1032 (1890). — Heusler, Ann. **260**, 249 (1890).

[2] Hinsberg, Ber. **27**, 599 (1894).

es bildet hellgelbe Nädelchen, schmilzt bei ca. 102° unter Gasentwickelung, ist kaum löslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in verdünnter kalter Natronlauge und wird beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln unter Stickstoff-Entwickelung zersetzt.

Die Constitution der Diazoamidoverbindungen[1].

Die Formeln, welche im Vorhergehenden für Diazoamidoverbindungen gebraucht sind:

$$R{-}N{:}N{\cdot}NH{-}R,$$

entsprechen den Kekulé'schen Formeln der Diazokörper (vgl. S. 299 ff.); sie schliessen sich den Bildungsweisen und Umwandlungen der Diazoamidokörper gleich gut an und sind daher allein gebräuchlich geworden.

Wollte man die Diazoamidokörper entsprechend den Blomstrand'schen Diazoformeln formuliren, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}\underset{\displaystyle N}{\overset{}{N}}\!\!\!\!\!\equiv{}{-}NH{\cdot}C_6H_5 \end{array},$$

so wäre die Desmotropie der unsymmetrisch constituirten Diazoamidokörper kaum verständlich. Bildung und Verhalten des Benzol-diazo-amido-toluols z. B. müssten auf leichter Uebergangsfähigkeit der beiden Formen:

$$C_6H_5{-}\underset{\underset{\displaystyle N}{|||}}{N}{-}NH{\cdot}C_7H_7 \quad \text{und} \quad C_6H_5{-}NH{-}\underset{\underset{\displaystyle N}{|||}}{N}{-}C_7H_7$$

in einander beruhen, die sich durch die Stellung eines Stickstoffatoms wesentlich unterscheiden, während nach der Kekulé'schen Formulirung:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_7H_7 \quad \text{und} \quad C_6H_5{-}NH{-}N{=}N{-}C_7H_7$$

nur die Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms und einer Doppelbindung — analog zahlreichen anderen Desmotropie-Erscheinungen — angenommen zu werden braucht.

Wenn demnach unzweifelhaft die Formulirung der Diazoamidokörper mit ausschliesslich dreiwerthigem Stickstoff vorzuziehen ist, so ist deshalb ein Rückschluss zu Gunsten der Kekulé'schen Diazoformeln indess nicht zulässig; denn auch bei Annahme der Blomstrand'schen Diazo-

[1] Vgl.: Kekulé, Ztschr. Chem. **1866**, 690. — Griess, Ber. **7**, 1618 (1874). — Baeyer u. Jäger, Ber. **8**, 148 (1875). — Friswell u. Green, Ber. **19**, 2034 (1886). — Meldola, Journ. Soc. **51**, 448 (1887). — Meldola u. Streatfield, Journ. Soc. **55**. 412 (1889); **57**, 785 (1890). — Blomstrand, „Zur Frage über die Constitut. d. aromat. Diazoverbindungen", Kongl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar, Ny Föld, Bd. **4** (Lund 1893); Bd. **6** (1895). J. pr. [2] **53**, 169 (1896).

formeln[1] lässt sich die Bildung der Diazoamidokörper z. B. durch Gleichungen, wie:

$$\begin{matrix} C_6H_5-N(OH) \\ \vert\vert\vert \\ N \end{matrix} + NH_2\cdot C_6H_5 = C_6H_5-\overset{V}{N}H(OH)=N-NH\cdot C_6H_5,$$

$$= C_6H_5-\overset{III}{N}=N-NH\cdot C_6H_5 + H_2O$$

gut erklären.

Symmetrisch gebaute[2] Formeln der Diazoamidokörper, wie

$$C_6H_5-N\overset{NH}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown}N-C_6H_5,$$

sind nicht angängig, da sie eine analoge Formulirung der aus secundären Aminen entstehenden Diazoamidokörper, wie $C_6H_5\cdot N_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot N_2\cdot N(CH_3)_2$ etc., nicht zulassen, diese Diazoamidokörper sich aber denjenigen aus primären Aminen ganz analog verhalten.

II. Diazoïmide.

Als **Diazoïmide** (auch als **Azoïmide** oder **Triazo-Verbindungen**) bezeichnet man Verbindungen, welche das einwerthige Radical N_3— einen ringförmig constituirten Complex von drei Stickstoffatomen:

$$\cdot N\langle\begin{matrix} N \\ \vert\vert \\ N \end{matrix} -$$

enthalten. Diese von Griess entdeckten Verbindungen sind demnach Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, welch' letztere indess erst aufgefunden wurde, als ihre aromatischen Abkömmlinge schon lange bekannt waren.

Diazoïmide entstehen in sehr vielen Reactionen durch Umwandlung von Diazokörpern oder von Hydrazinen: so durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoperbromide[3] (vgl. S. 284):

$$C_6H_5-N_2Br_3 + NH_3 = 3\,HBr + C_6H_5-N\langle\begin{matrix} N \\ \vert\vert \\ N \end{matrix},$$

durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazine[4] (unter intermediärer Bildung von Nitrosohydrazinen, vgl. S. 308), durch Umsetzung

---

[1] Vgl. Anm. 1 auf S. 331.

[2] Vgl. auch neuerdings Walther, J. pr. [2] **51**, 528, 581 (1895).

[3] Griess, Ann. **137**, 65 (1866). — Nölting, Grandmougin u. Michel, Ber. **25**, 3328. — Curtius u. Dedichen, J. pr. [2] **50**, 250 (1894).

[4] E. Fischer, Ann. **190**, 92 (1877). — O. Fischer u. Hepp, Ber. **19**, 2995 (1886). — Limpricht, Ber. **21**, 3411, 3413 (1888). — Curtius u. Dedichen, J. pr. [2] **50**, 263 (1894). — Purgotti, Ber. **27** Ref., 587, 588 (1894). — Zincke, J. pr. [2] **53**, 342 (1896).

von Diazoverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure (vgl. S. 295), Diamid[1,2]:

$$C_6H_5-N_2\cdot OH + NH_2\cdot NH_2 = H_2O + C_6H_5-N_2\cdot NH\cdot NH_2$$
$$= H_2O + C_6H_5-N\langle{N \atop N} + NH_3,$$

Hydroxylamin (vgl. S. 295), Oximen (vgl. S. 285) oder Hydrazinen[2,3] (vgl. S. 308), auch bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Diazosalze[4].

Die Diazoïmide sind theils ölförmige, theils krystallinische Verbindungen von starkem, eigenartigem Geruch, explodiren bei höherem Erhitzen und besitzen weder basischen noch sauren Charakter. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[5] werden sie unter Stickstoff-Entwickelung zersetzt, wobei sich gleichzeitig in manchen Fällen sehr glatt Amidophenole bilden (vgl. S. 244). Die Zersetzung durch Erwärmen mit alkoholischem Kali verläuft bei denjenigen Diazoïmiden, welche die Ortho- oder Para-Stellung zur N_3-Gruppe durch die Nitrogruppe substituirt enthalten, theilweise derart, dass Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten wird:

$$(NO_2)_2C_6H_3\cdot N_3 + 2KOH = (NO_2)_2C_6H_3\cdot OK + N_3K + H_2O;$$

in dieser von Nölting, Grandmougin u. Michel[6] untersuchten Reaction verhalten sich demnach die nitrirten Diazoïmide den nitrirten Halogenderivaten (vgl. S. 161) analog — eine Analogie, welche für das Kapitel der merkwürdigen Aehnlichkeiten zwischen Stickstoffwasserstoffsäure einerseits und Halogenwasserstoffsäuren andererseits von Interesse ist; die Reaction kann zweckmässig zur Darstellung kleiner Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure benutzt werden.

Diazobenzolimid[7]. (Triazobenzol) $C_6H_5\cdot N_3$ stellt ein blassgelbes Oel dar, das angenehm nach Bittermandelöl riecht, besitzt bei 22·5° das spec. Gew. 1·078, siedet im Vacuum unzersetzt (unter 18 mm Druck bei 65·5—66·5°), explodirt dagegen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; von kalter, starker Salzsäure wird es nicht angegriffen, während starke Schwefelsäure mit explosionsartiger Heftigkeit einwirkt; beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht unter Stickgas-Entwickelung Ortho- und Para-Chloranilin; durch Reduction in saurer Lösung wird es in Anilin und Ammoniak gespalten, während bei vor-

[1] Nölting u. Michel, Ber. **26**, 88 (1893).
[2] Curtius, ebenda 1263.
[3] Griess, Ber. **20**, 1528 (1887). — Limpricht, Ber. **21**, 3415 (1888).
[4] Culmann u. Gasiorowski, J. pr. [2] **40**, 97 (1889).
[5] Vgl. P. Friedländer u. Zeitlin, Ber. **27**, 192 (1894).
[6] Ber. **24**, 2546 (1891); **25**, 3328 (1892).
[7] Griess, Ann. **137**, 65, 77 (1866). Ber. **19**, 313 (1886). — E. Fischer, Ann. **190**, 92 (1877). — Wurster, Ber. **20**, 2633 (1887). — Culmann u. Gasiorowski, J. pr. [2] **40**, 114, 116 (1889). — Oddo, Ber. **24** Ref., 201, 919 (1891). — Curtius, Ber. **26**, 407 (1893). J. pr. [2] **52**, 220 (1895). — Tilden u. Millar, Journ. Soc. **63**, 256 (1893). — Curtius u. Dedichen, J. pr. [2] **50**, 244, 252 (1894). — Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 204, 216 (1895).

sichtiger Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Azobenzol und Hydrazobenzol entsteht.

Ortho-Nitro-Diazobenzolimid (Nitrotriazobenzol) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ spaltet beim Erhitzen Stickstoff ab und geht in Ortho-Dinitrosobenzol $C_6H_4(NO)_2$ über[1] (vgl. auch S. 458).

Para-Amido-Diazobenzolimid[2] (Amido-triazobenzol) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ wurde aus p-Amido-phenyloxaminsäure $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot OH$ durch Ueberführung in das entsprechende Diazoperbromid und Diazoïmid $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ und Verseifen des letzteren erhalten; es bildet farblose Blättchen, schmilzt bei 65°, verpufft bei stärkerem Erhitzen und besitzt einen aromatisch süssen Geschmack. — Führt man es in das Diazoperbromid über und zersetzt letzteres mit Ammoniak, so erhält man **p-Hexazobenzol**[3] $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ — farblose, mit Wasserdampf verhältnissmässig leicht flüchtige Täfelchen von betäubend aromatischem Geruch und kratzendem, süsslichem Geschmack; diese interessante Verbindung färbt sich am Lichte nach und nach braun, schmilzt im Haarröhrchen bei 83° und explodirt bei stärkerem Erhitzen selbst in sehr kleinen Mengen mit äusserster Heftigkeit und unter lebhafter Feuererscheinung.

III. Verbindungen, deren Molecüle vier bis fünf Stickstoffatome an einander gebunden enthalten.

Denkt man sich vier Stickstoffatome durch einfache Bindung an einander gereiht und das so entstehende Skelett mit Wasserstoff gesättigt, so resultirt das Schema:

$$NH_2—NH—NH—NH_2,$$

welches gewissermassen ein Butan unter den Stickstoffwasserstoffen repräsentiren würde. Derivate dieses gesättigten, hypothetischen Stickstoffwasserstoffs liegen in den **Hydrotetrazonen**, wie $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) . N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, — den Oxydationsprodukten der einfachen Aldehyd-Hydrazone, welche Minunni und v. Pechmann entdeckten, — vor (vgl. S. 324 und 514). — Derivate der beiden ungesättigten, an sich gleichfalls unbekannten Stickstoffwasserstoffe:

$$NH_2—N{=}N—NH_2 \quad \text{und} \quad NH{=}N—NH—NH_2$$

wurden von E. Fischer entdeckt. Man nennt die Abkömmlinge des ersten, symmetrisch constituirten Stickstoffwasserstoffs **„Tetrazone“** (vgl. Bd. I, S. 248), während der zweite unsymmetrisch constituirte Stickstoffwasserstoff von Curtius für Nomenclaturzwecke die an „Butylen“ anklingende Bezeichnung **„Buzylen“** erhalten hat[3].

Dass die aromatischen Tetrazone durch Oxydation der unsymmetrischen, aromatischen Hydrazine entstehen, ist schon S. 307 erwähnt. **Dimethyl-diphenyltetrazon**[4] $(C_6H_5)(CH_3)N—N{=}N—N(CH_3)(C_6H_5)$ bildet Blättchen und schmilzt unter Gasentwickelung bei 137°. — **Tetraphenyltetrazon**[5] $(C_6H_5)_2N \cdot N:N \cdot N(C_6H_5)_2$ schmilzt unter Gasentwickelung bei 123°.

---

[1] Zincke, J. pr. [2] **53**, 342 (1896). [2] Griess, Ber. **21**, 1559 (1888).
[3] Ber. **26**, 1266 (1893).
[4] E. Fischer, Ann. **190**, 167 (1877). Ber. **11**, 2210 Anm. (1878). — Tafel, Ber. **18**, 1744 (1885). [5] E. Fischer, Ann. **190**, 182 (1877).

Buzylen-Derivate können durch Combination von Diazokörpern mit Hydrazinen[1] (vgl. auch S. 308) erhalten werden, z. B. **Phenyl-äthyl-buzylen** (Diazobenzol-äthylazid) $C_6H_5—N:N·NH·NH·C_2H_5$ oder $C_6H_5—N:N·N(C_2H_5)·NH_2$ (vielleicht auch $C_6H_5·N—N_2H_2·C_2H_5$ mit ‖ N ?) aus Diazobenzol und Aethylhydrazin (vgl. Bd. I, S. 249). Letztere Verbindung ist ein sehr zersetzliches Oel, verbindet sich mit Säuren zu höchst unbeständigen Salzen und wird durch Reduction in Phenylhydrazin und Aethylhydrazin gespalten.

Eine Kette von fünf Stickstoffatomen muss in den **Bisdiazoamido-Verbindungen**[2] angenommen werden, die sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff:

$$HN:N—NH—N:NH$$

ableiten. Ihre Existenz wurde schon durch Beobachtungen von Griess angedeutet, doch verdankt man ihre genauere Kenntniss erst neueren Untersuchungen von H. Goldschmidt und v. Pechmann.

Man kann drei Typen der Bisdiazoamidoverbindungen unterscheiden:

I. Solche mit zwei aromatischen Radicalen R·N:N—NH—N:N·R. — Sie entstehen durch Eintragen von concentrirten Diazolösungen in viel überschüssige, möglichst concentrirte, eiskalte Ammoniakflüssigkeit:

$$2C_7H_7·N_2·Cl + 3NH_3 = (C_7H_7·N:N)_2NH + 2NH_4Cl.$$

Bisher ist nur das **Bis-p-diazotoluolamid** $C_7H_7·N_2·NH·N_2·C_7H_7$ analysirt; es wird aus Acetonlösung durch Wasser in glänzenden, gelben, verfilzten Nadeln abgeschieden, verpufft im Schmelzröhrchen bei ca. 80° und explodirt beim Erwärmen auf dem Platinblech, durch Stoss oder durch Zerreiben unter scharfem Knall; beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien geht es mit intensiv gelber Farbe in Lösung; aus der auffallend beständigen, erst beim Kochen sich langsam zersetzenden, alkalischen Lösung wird es durch Säuren unverändert ausgefällt, auch krystallisirt es beim Stehen derselben theilweise heraus; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Stickstoff, Kresol und Toluidin gespalten ($C_{14}H_{15}N_5 + H_2O = C_7H_7(OH) + C_7H_7·NH_2 + 4N$), daneben entsteht etwas Ammoniak; mit alkalischen Phenollösungen kuppelt es weder direct noch nach dem Ansäuern.

II. Solche mit zwei aromatischen und einem aliphatischen Radical: R·N:N·N(Alk.)·N:N·R. Sie entstehen durch Einwirkung von Diazolösungen auf primäre aliphatische Amine:

$$2C_6H_5·N_2Cl + 3CH_3·NH_2 = (C_6H_5·N_2)_2N·CH_3 + 2CH_3·NH_2.HCl.$$

Bis-diazobenzol-methylamid $C_6H_5·N_2·N(CH_3)·N_2·C_6H_5$ bildet prächtige hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113°.

III. Solche mit drei aromatischen Radicalen: R·N:N—NR—N:N·R. Sie bilden sich durch Combination von Diazoverbindungen (2 Mol.) mit aromatischen Aminen (1 Mol.) in alkalisch-alkoholischer Lösung:

$$2C_6H_5·N_2·Cl + NH_2·C_6H_5 = (C_6H_5·N:N)_2N·C_6H_5 + 2HCl$$

---

[1] E. Fischer, Ann. **199**, 306 (1879). — Wohl, Ber. **26**, 1587 (1893). — Bamberger, Ber. **28**, 840 (1895).

[2] Griess, Ann. **137**, 81 (1866). — H. Goldschmidt u. Holm, Ber. **21**, 1025 (1888). — H. Goldschmidt u. Badl, Ber. **22**, 933 (1889). — v. Pechmann u. Frobenius, Ber. **27**, 703, 898 (1894). — Hantzsch, ebenda, 1857. — Bamberger, Ber. **27**, 2596 (1894); **29**, 452, 459 (1896).

und durch verschiedene Zersetzungsprocesse der Diazoverbindungen. **Bisdiazobenzolanilid** $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ stellt gelbe, glänzende Blättchen dar, verpufft durch leichten Schlag, zuweilen schon im Sonnenlicht, im Schmelzröhrchen unter deutlichem Knall bei etwa 80° und wird durch Kochen mit Säuren in Stickstoff, Phenol und Anilin gespalten, durch Digeriren mit kaltem alkoholischem Ammoniak rasch unter Abspaltung einer Benzol-azo-gruppe in Diazoamidobenzol verwandelt.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoff-Radicale mit den an Stickstoff sich anschliessenden Elementen (Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth), ferner Bor, Silicium und Zinn, sowie mit den Metallen.

I. Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoff-Radicale mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth.

Die mit dem Stickstoff eine natürliche Gruppe bildenden Elemente — Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth — können mit den aromatischen Kohlenwasserstoffresten zu Verbindungen zusammentreten, deren empirische Zusammensetzung derjenigen von aromatischen Stickstoffverbindungen vielfach analog ist. Man verdankt die Kenntniss dieser Verbindungen fast ausschliesslich den eingehenden Untersuchungen von A. Michaelis und seinen Schülern. Ihr chemischer Charakter ist in vielen Punkten wesentlich verschieden von demjenigen der analog zusammengesetzten Stickstoffverbindungen.

Eigenthümlich ist namentlich der Einfluss, welchen die Bindung von Phenylradicalen und anderen aromatischen Resten auf die Neigung der einzelnen Elemente, vom dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand überzugehen, ausübt. Beim Stickstoffatom wird diese Neigung durch den Hinzutritt von aromatischen Resten erheblich abgeschwächt, wie aus dem Verhalten von Diphenylamin und Triphenylamin gegen Säuren und ferner daraus hervorgeht, dass es nicht gelungen ist, quaternäre Ammoniumverbindungen mit mehr als einem aromatischen Radical darzustellen (vgl. S. 130); Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth dagegen erlangen, wie aus den unten folgenden Angaben ersichtlich wird, gerade durch die Bindung an aromatische Radicale eine erhöhte Tendenz, den fünfwerthigen Zustand anzunehmen. Gleich den aliphatischen Abkömmlingen (vgl. Bd. I, S. 260 ff.) sind auch die aromatischen Derivate des Phosphorwasserstoffs etc. von den entsprechenden Stickstoffverbindungen durch die grosse Neigung, in Sauerstoffverbindungen überzugehen, wesent-

lich unterschieden. Vergleicht man ferner die Abkömmlinge der Sauerstoffsäuren:

$$NO_2 \cdot OH \qquad PO_2 \cdot OH \qquad AsO_2 \cdot OH$$

mit einander, so findet man — wie bei den Stammsubstanzen —, dass die Phosphor- und Arsen-Derivate im Gegensatz zu den Stickstoffverbindungen das Bestreben zeigen, unter Aufnahme von Wasser Abkömmlinge der hydroxylreicheren Säuren $PO(OH)_3$ und $AsO(OH)_3$ zu bilden. Endlich sei noch hervorgehoben, dass auch im Verhalten dieser aromatischen Verbindungen die grosse Affinität von Phosphor etc. zu den Halogenen zum Ausdruck gelangt; Phosphorverbindungen, wie $C_6H_5 \cdot PCl_2$ etc., werden leicht gebildet und sind sehr beständig (natürlich nur bei Ausschluss von Wasser).

Um die aromatischen Kohlenwasserstoffreste mit Phosphor, Arsen etc. zu verbinden, sind namentlich die folgenden Reactionen verwendet worden:

1) Umsetzung von Benzol mit den Trichloriden beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, z. B.:

$$C_6H_6 + PCl_3 = HCl + C_6H_5 \cdot PCl_2.$$

2) Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit den Trichloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid, z. B.:

$$CH_3 \cdot C_6H_5 + PCl_3 = HCl + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2.$$

3) Umsetzung von Quecksilberdiphenyl und analogen Verbindungen mit den Trichloriden, z. B.:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5 \cdot AsCl_2 + HgCl_2.$$

4) Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von aromatischen und anorganischen Halogenverbindungen in einem passenden Lösungsmittel (Aether, Benzol), z. B.:

$$AsCl_3 + 3\,Cl \cdot C_6H_5 + 6\,Na = 6\,NaCl + As(C_6H_5)_3.$$

5) Erhitzen einer aromatischen Halogenverbindung mit einer Natriumlegirung des betreffenden Elements (z. B. Bildung von $Bi(C_6H_5)_3$ aus Brombenzol und Wismuthnatrium).

A. Phosphor-Verbindungen[1].

Für die Gewinnung derjenigen Verbindungen, welche auf je ein Phosphoratom ein aromatisches Radical enthalten, hat das **Phosphenylchlorid** $C_6H_5 \cdot PCl_2$ den Ausgangspunkt gebildet; man erhält es, wenn man die Dämpfe von

[1] Vgl.: A. Michaelis (mit Ananoff, Benzinger, La Coste, Dittler, v. Gimborn, Gleichmann, Götter, Graeff, Kammerer, Köhler, Lange, Link, Panek, Reese, Rothe, Schenk, v. Soden u. A.) Ann. **181**, 265 (1876); **207**, 193 (1881); **212**, 203 (1881); **229**, 295 (1885). Ber. **8**, 493, 922, 1304, 1306, 1310, 1313 (1875); **9**, 1053 (1876); **10**, 627, 807, 815, 816 (1877); **11**, 885 (1878); **12**, 338 (1879); **15**, 801, 1610. 1961 2018 (1882); **18**, 2109, 2118 (1885); **21**, 1497 (1888); **25**, 1747 (1892); **27**, 272 (1894). — Broglie, Ber. **10**, 628 (1877). — Köhler, Ber. **13**, 463, 1623, 1626 (1880). — Czimatis, Ber. **15**, 2014 (1882). — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 347 (1880). — Weller, Ber. **20**,

Benzol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr leitet. Es bildet eine durchdringend riechende Flüssigkeit, raucht an der Luft, siedet bei 225° und besitzt bei 7° das specifische Gewicht 1·335. Gegenüber dem Phosphortrichlorid zeigt es eine erhöhte Tendenz, in Verbindungen des fünfwerthigen Phosphors überzugehen (vgl. S. 351); so vereinigt es sich in der Kälte mit Chlor zu Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5 \cdot PCl_4$, in der Wärme mit Sauerstoff zu Phosphenyloxychlorid $C_6H_5 \cdot PCl_2O$, mit Schwefel schon nach schwachem Erwärmen in äusserst heftiger Reaction zu Phosphenylsulfochlorid $C_6H_5 \cdot PCl_2S$, während Phosphortrichlorid mit Schwefel erst beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130° unter Bildung von Phosphorsulfochlorid reagirt. Durch Zersetzung mit überschüssigem Wasser oder mit Alkohol wird Phosphenylchlorid in phosphenylige Säure $C_6H_5 \cdot PO_2H_2$, durch Umsetzung mit trockenem Natriumalkoholat in Phosphenyläther $C_6H_5 \cdot P(O \cdot C_2H_5)_2$ übergeführt. — Durch trockene Destillation der phosphenyligen Säure entsteht nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5 \cdot PO_2H_2 = 2\,C_6H_5 \cdot PO_3H_2 + C_6H_5 \cdot PH_2$$

neben Phosphenylsäure (bezw. weiteren Zersetzungsprodukten derselben) das **Phenylphosphin** $C_6H_5 \cdot PH_2$ — eine dem Anilin analog zusammengesetzte Phosphorverbindung, welche eine farblose Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen darstellt, bei 160—161° siedet und bei 15° das specifische Gewicht 1·001 zeigt. An der Luft oxydirt es sich unter Erwärmung sehr rasch zu phosphenyliger Säure, in Berührung mit Sauerstoff entzündet es sich; mit trockener Jodwasserstoffsäure vereinigt es sich zu Phenylphosphoniumjodid $C_6H_5 \cdot PH_3J$ (weisse Nadeln), das beim Zusammenbringen mit Wasser wieder in Jodwasserstoffsäure und Phenylphosphin zerfällt; vom Anilin unterscheidet es sich auch wesentlich durch sein Verhalten gegen Chlorkohlenoxyd: es entreisst demselben das Chlor, indem es in Phosphenylchlorid übergeht ($C_6H_5 \cdot PH_2 + 2\,COCl_2 = C_6H_5 \cdot PCl_2 + 2\,CO + 2\,HCl$). — Dialkylderivate des Phenylphosphins entstehen durch Umsetzung von Phosphenylchlorid mit Zinkalkylen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5 \cdot P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

— Phosphenylchlorid reagirt mit Phenylphosphin schon in der Kälte unter Bildung von **Phosphobenzol:**

$$C_6H_5 \cdot PCl_2 + PH_2 \cdot C_6H_5 = 2\,HCl + C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5$$

— einer Verbindung, welche dem Azobenzol analog zusammengesetzt ist, vorausgesetzt dass sie nicht eine grössere Molecularformel als $(C_6H_5)_2P_2$ besitzt; es bildet ein schwach gelbes Pulver, schmilzt bei 149—150°, ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether nicht, in heissem Benzol leicht löslich; Chlor wirkt heftig unter Bildung von Phosphenylchlorid darauf ein; von concentrirter Salzsäure wird es beim Erwärmen unter Bildung von Phenylphosphin und phosphenyliger Säure gelöst. — Die aus Phosphenyltetrachlorid (vgl. oben) durch Zersetzung mit Wasser hervorgehende **Phosphenylsäure** (Phenylphosphinsäure) $C_6H_5 \cdot PO(OH)_2$ (Schmelzpunkt 158°) liefert beim Erhitzen mit Phosphenyloxychlorid (vgl. oben) nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot PO(OH)_2 + C_6H_5 \cdot POCl_2 = 2\,C_6H_5 \cdot PO_2 + 2\,HCl$$

das **Phosphinobenzol** (Phosphenylsäureanhydrid), welches — die einfache Molecularformel $C_6H_5 \cdot PO_2$ vorausgesetzt — dem Nitrobenzol vergleichbar wäre; es

---

1718 (1887); **21**, 1492 (1888). — Dörken, Ber. **21**, 1505 (1888). — Litthauer, Ber. **22**, 2144 (1889). — Collie, Journ. Soc. **55**, 223 (1889). — Letts u. Blake, Ber. **24 c**, 365 (1891). — Holle, Ber. **25**, 1518 (1892). — Fleck, Ann. **276**, 143 (1893). — Zecchini, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 242 (1895).

bildet ein weisses krystallinisches Pulver, schmilzt bei 100°, ist in Benzol zerfliesslich und zieht begierig aus der Luft Wasser an, indem es in Phosphenylsäure übergeht.

Von dem Phosphenylchlorid ausgehend, konnte man auch zu Verbindungen gelangen, welche auf je ein Phosphoratom zwei Phenylreste enthalten. Erhitzt man nämlich Phosphenylchlorid längere Zeit im Rohr auf 300°, so liefert es im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_5 \cdot PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3$$

Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ (Siedepunkt 320°); lässt man zu letzterer Verbindung in einer Wasserstoffatmosphäre überschüssige Sodalösung zutropfen und erwärmt einige Zeit, so erhält man nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO_2H + 2HCl$$

Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ und **Diphenylphosphinsäure** $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$ (weisse Nadeln, Schmelzpunkt 174°, in Wasser nicht, in heissem Alkohol sehr leicht löslich).

Das **Triphenylphosphin** $(C_6H_5)_3P$ kann leicht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosphortrichlorid und Chlorbenzol in ätherischer Lösung gewonnen werden; es bildet grosse durchsichtige farblose Krystalle, schmilzt bei 79°, lässt sich im indifferenten Gasstrom fast unzersetzt über 360° destilliren, ist in reinem Zustand fast geruchlos und löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, nicht in Wasser. Es ist nur schwach basisch, seine Salze, wie $(C_6H_5)_3P.HJ$, werden durch Wasser zerlegt; dagegen vereinigt es sich leicht (theilweise unter heftiger Reaction) mit Alkyljodiden zu quaternären Phosphoniumjodiden wie $(C_6H_5)_3(CH_3)PJ$, die in Wasser löslich sind und salzartigen Charakter besitzen; zersetzt man diese Phosphoniumjodide mit feuchtem Silberoxyd, so entstehen nicht die entsprechenden Hydroxyde, sondern unter Abspaltung von Benzol Diphenylalkylphosphinoxyde:

$$(C_6H_5)_3(CH_3)P \cdot OH = (C_6H_5)_2(CH_3)PO + C_6H_6.$$

— Durch Addition von Chlor oder Brom an Triphenylphosphin und Zersetzung des Additionsproduktes mit Wasser oder Alkalien erhält man das Triphenylphosphinhydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$, welches im Exsiccator oder bei 100° in **Triphenylphosphinoxyd** $(C_6H_5)_3PO$ (Schmelzpunkt 153·5°) übergeht. Letztere Verbindung besitzt für die Beurtheilung der Valenz des Phosphors Interesse; sie ist unzersetzt flüchtig, und ihre Moleculargrösse konnte daher durch Dampfdichtebestimmung festgestellt werden. Die Formel $(C_6H_5)_2P \cdot O \cdot C_6H_5$ (mit dreiwerthigem Phosphor) ist durch ihre Bildungsweise sowie dadurch ausgeschlossen, dass eine ebenfalls unzersetzt vergasbare, aber in ihren Eigenschaften durchaus verschiedene Verbindung dieser Structur durch Umsetzung von Diphenylphosphorchlorür mit Phenol:

$$(C_6H_5)_2PCl + OH \cdot C_6H_5 = HCl + (C_6H_5)_2P \cdot O \cdot C_6H_5$$

erhalten wurde; das Triphenylphosphinoxyd, das eine Deutung als Molecularverbindung nicht zulässt, kann demnach nur von fünfwerthigem Phosphor abgeleitet werden.

B. Arsen-Verbindungen[1].

Phenylarsenchlorür $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ bildet eine farblose, das Licht stark brechende, nicht sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, siedet bei 252—255°, raucht nicht an der

[1] Vgl.: A. Michaelis (mit La Coste, Link, Loesner, Paetow, Rabinerson, Reese, Schulte u. A.), Ber. **8**, 1316 (1875); **9**, 1566 (1876); **10**, 622 (1877); **14**, 912 (1881); **15**, 1952, 2876 (1882); **18**, 41 (1885); **27**, 263 (1894). Ann. **201**, 184 (1880); **207**, 193 (1881); **233**, 60 (1886); **270**, 139 (1892). — La Coste, Ann. **208**, 1 (1881). — Philips, Ber. **19**, 1031 (1886). — Holle, Ber. **25**, 1518 (1892). — Waga, Ann. **282**, 326 (1894).

Luft, hat in der Kälte nur einen schwachen unangenehmen, in der Wärme einen scharfen stechenden Geruch, und wirkt stark ätzend auf die Haut. Während das Arsenchlorür kein Chlor mehr aufzunehmen vermag, vereinigt sich Phenylarsenchlorür mit Chlor unter starker Wärmeentwickelung zu **Phenylarsentetrachlorid** $C_6H_5 \cdot AsCl_4$ (Schmelzpunkt 45°). Letzteres geht durch Zersetzung mit Wasser in **Phenylarsinsäure** $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$ über, die beim Erhitzen Wasser unter Bildung von **Phenylarsinsäureanhydrid** $C_6H_5 \cdot AsO_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot AsO_2)_x$ (weisses, amorphes Pulver) verliert. Die Phenylarsinsäure wird durch längeres Erhitzen mit phosphoriger Säure zu **Arsenobenzol** $C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ reducirt; diese Verbindung, deren Moleculargrösse übrigens nicht bestimmt ist, bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, schmilzt bei 196°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Triphenylarsin und metallisches Arsen und bildet mit Chlor Phenylarsenchlorür.

Auf Dimethylanilin wirkt Arsenchlorür direct unter ziemlich starker Wärmeentwickelung ein; je nach der Art der Einwirkung entsteht entweder vorwiegend **Dimethylamido-phenylarsenchlorür** $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ oder **Hexamethyltriamido-triphenylarsin** $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3As$. Erstere Verbindung wird durch Natronlauge in **Dimethylamido-phenylarsenoxyd** $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ (weisses, bei 75° schmelzendes Pulver, sehr leicht in Chloroform und heissem Alkohol, nicht in Wasser löslich) übergeführt, das dem Nitrosodimethylanilin (S. 213) analog zusammengesetzt erscheint, daher auch als Arsenosodimethylanilin bezeichnet werden kann.

Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$ bildet den bequemsten Ausgangspunkt zur Gewinnung von Phenylarsenverbindungen; man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Arsenchlorür und Chlorbenzol in ätherischer Lösung. Es stellt grosse farblose Krystalle dar, schmilzt bei 58—59° und siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt oberhalb 360°. Mit Chlor und Schwefel vereinigt es sich leicht zu $(C_6H_5)_3AsCl_2$ bezw. $(C_6H_5)_3AsS$, dagegen nicht mit Jodäthyl zu einer quaternären Arsoniumverbindung. Durch längeres Erhitzen mit Arsenchlorür auf 250° wird es in Phenylarsenchlorür übergeführt:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5 \cdot AsCl_2$$

(beste Darstellungsmethode des letzteren).

C. Antimon-Verbindungen[1].

Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Antimontrichlorid und Chlorbenzol in Benzollösung entstehen die drei Verbindungen $(C_6H_5)_2SbCl_3$, $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_3Sb$. Letztere Verbindung — **Triphenylstibin** — bildet durchsichtige Tafeln, schmilzt bei 48° und verbindet sich mit Halogenen, dagegen nicht mit Schwefel und nicht mit Methyljodid.

D. Wismuth-Verbindungen[2].

Das **Triphenylbismuthin** $(C_6H_5)_3Bi$ (Bildung vgl. S. 352) stellt farblose Krystalle dar, tritt in zwei verschiedenen krystallisirten Modificationen (Schmelzpunkt 75° und 78°) auf und wird von concentrirter Salzsäure leicht und glatt in Benzol und Wismuth gespalten (vgl. Bd. I, S. 273). Es addirt sehr leicht Chlor und Brom unter Bildung der Verbindungen $(C_6H_5)_3BiCl_2$ und $(C_6H_5)_3BiBr_2$; diese Verbindungen ent-

[1] A. Michaelis (mit Genzken u. Reese), Ber. **15**, 2877 (1882). Ann. **233**, 40 (1886); **242**, 164 (1887).

[2] A. Michaelis (mit Marquardt u. Polis), Ber. **20**, 52, 54 (1887). Ann. **251**, 323 (1888).

halten 1 Atom Wismuth mit fünf einwerthigen Radicalen bezw. Atomen verbunden; ihre Existenz kann demnach als Beweismittel für die Pentavalenz des Wismuths benutzt werden. Mit Alkyljodiden vermag sich Triphenylbismuthin nicht zu vereinigen.

II. Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoff-Radicale mit Bor, Silicium und Zinn.

A. Bor-Verbindungen[1].

Phenylborchlorid $C_6H_5 \cdot BCl_2$ wird durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl (S. 358) mit Borchlorid erhalten, siedet bei 175° und erstarrt in einer Kältemischung zu einer farblosen krystallinischen Masse. Durch Behandlung mit Wasser liefert es die schön krystallisirende, stark antiseptische, mit Wasserdämpfen etwas flüchtige **Phenylborsäure** $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$ (Schmelzpunkt 216°), die durch gelindes Erhitzen in **Phenylboroxyd** $C_6H_5 \cdot BO$ — farblose Krystallmasse, Schmelzpunkt 190°, unzersetzt oberhalb 360° siedend — übergeht; phenylborsaures Silber zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Benzol, Silberoxyd und Borsäure:

$$2C_6H_5 \cdot BO_2HAg + 3H_2O = Ag_2O + 2C_6H_6 + 2B(OH)_3;$$

Quecksilberchlorid fällt aus sehr verdünnter Lösung der Phenylborsäure Quecksilberphenylchlorid:

$$C_6H_5 \cdot B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot HgCl + B(OH)_3 + HCl.$$

B. Silicium-Verbindungen[2].

Durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Siliciumchlorid entsteht **Phenylsiliciumchlorid** $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ (Siedepunkt 197°), welches durch Zersetzung mit verdünntem Ammoniak in **Phenylsiliconsäure** (Silicobenzoësäure) $C_6H_5 \cdot SiO \cdot OH$ — durchsichtige, glasige, bei 92° schmelzende, im Aether und Kalilauge leicht, in Sodalösung nicht lösliche Masse — übergeführt wird. — Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Siliciumchlorid und Chlorbenzol in ätherischer Lösung erhält man **Siliciumtetraphenyl** (Tetraphenyl-silicomethan) $Si(C_6H_5)_4$, das aus Chloroform in grossen Krystallen anschiesst, bei 231° schmilzt, oberhalb 530° unzersetzt destillirt, beim Erhitzen an der Luft aber unter Abscheidung leichter Kieselsäureflocken verbrennt; es wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° nicht verändert, dagegen durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Tri- und Diphenylsiliciumchlorid $(C_6H_5)_3SiCl$ und $(C_6H_5)_2SiCl_2$ übergeführt.

C. Zinn-Verbindungen[3].

Durch Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit Zinntetrachlorid erhält man **Zinndiphenylchlorid** $(C_6H_5)_2SnCl_2$ (Schmelzpunkt 45°), das von concentrirter Salzsäure bei 100° glatt in Benzol und Zinnchlorid gespalten und bei manchen Reactionen — Einwirkung von Natriumamalgam oder salpetriger Säure, Behandlung mit

---

[1] A. Michaelis (mit Becker u. Behrens), Ber. **13**, 58 (1880); **15**, 180 (1882); **27**, 244 (1894).

[2] Ladenburg, Ann. **173**, 151 (1874). — Polis, Ber. **18**, 1540 (1885); **19**, 1012 (1886). — Gattermann, Ber. **22**, 194 (1889). — Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1946 (1894). — Combes, Compt. rend. **122**, 532, 622 (1896).

[3] Ladenburg, Ann. **159**, 251 (1871). — Aronheim, Ann. **114**, 145 (1878). Ber. **12**, 509 (1879). — Polis, Ber. **22**, 2915 (1889). — Waga, Ann. **282**, 327 (1894).

Ammoniakgas — in **Zinntriphenylchlorid** $(C_6H_5)_3SnCl$ (Schmelzpunkt 106°) übergeht. **Zinntetraphenyl** $Sn(C_6H_5)_4$ ist durch Erhitzen von Zinnnatriumlegirung mit Brombenzol erhalten, bildet dünne, farblose Prismen, schmilzt bei 225—226° und siedet oberhalb 420°.

III. Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffradicale mit den Metallen.

A. Magnesium-Verbindungen[1].

Magnesiumdiphenyl $Mg(C_6H_5)_2$ wird durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl (S. 358) mit Magnesiumpulver gewonnen, bildet ein leichtes, weisslichgelbes, voluminöses Pulver, entzündet sich an der Luft und verbrennt unter Hinterlassung von Magnesiumoxyd und verkohlten Substanzen; mit Wasser zersetzt es sich in heftiger Reaction unter Abspaltung von Benzol:

$$Mg(C_6H_5)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2C_6H_6;$$

sehr reactionsfähig erweist es sich auch gegenüber Chloriden, indem es Umsetzungen erleidet, wie die folgenden:

$$C_6H_5\cdot CHCl_2 + Mg(C_6H_5)_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3CH$$
$$2C_6H_5\cdot COCl + \text{„} = \text{„} + 2C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$$
$$SO_2Cl_2 + \text{„} = \text{„} + C_6H_5\cdot C_6H_5 + SO_2$$
$$2AsCl_3 + \text{„} = \text{„} + 2C_6H_5\cdot AsCl_2.$$

B. Quecksilber-Verbindungen.

Quecksilberverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffradicale, wie $Hg(C_6H_5)_2$, werden durch Erhitzen der (eventuell in Xylol gelösten) Bromverbindungen mit Natriumamalgam — zweckmässig in Gegenwart von etwas Essigester, der die Reaction erleichtert (vgl. Bd. I. S. 286) — gewonnen[2]. Sie besitzen für das Laboratorium einige praktische Bedeutung, da man sich ihrer Reactionsfähigkeit zuweilen bedient, um durch ihre Vermittelung die an Halogen gebundenen aromatischen Reste in andere Bindungsformen überzuführen, indem man aus der aromatischen Halogenverbindung zunächst die entsprechende Quecksilberverbindung herstellt und letztere dann in verschiedenartiger Weise reagiren lässt, z. B.:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2S = (C_6H_5)_2S + HgS$$
$$\text{„} + 2Te = (C_6H_5)_2Te + HgTe.$$

Beim Kochen mit starker Salzsäure werden sie leicht in Quecksilberchlorid und Kohlenwasserstoff gespalten:

$$(CH_3\cdot C_6H_4)_2Hg + 2HCl = 2CH_3\cdot C_6H_5 + HgCl_2;$$

beim Erhitzen mit alkoholischem Quecksilberchlorid bilden sie Verbindungen, die das Quecksilber theils an Chlor, theils an den Kohlen-

[1] Fleck, Ann. **276**, 137 (1893). — Waga, Ann. **282**, 320 (1894).
[2] Vgl. z. B. Weller, Ber. **20**, 1719 (1887). — Jacobsen, Ber. **22**, 1220 (1889).

wasserstoffrest gebunden enthalten und durchaus salzartigen Charakter (vgl. Bd. I, S. 287) besitzen:

$$(C_6H_5)_2Hg + HgCl_2 = 2C_6H_5 \cdot Hg \cdot Cl.$$

Quecksilberdiphenyl[1] $(C_6H_5)_2Hg$ — von Dreher u. Otto entdeckt — krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 120°, siedet unter 10·5 mm Druck constant bei 204°, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung und ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in Benzol leicht löslich. Zu seiner Darstellung erhitzt man 75 g 8-procentiges Natriumamalgam mit 40 g Brombenzol, 50 g Xylol und 5 g Essigester 36 Stunden im Oelbad auf 157° und filtrirt darauf siedend heiss; beim Erkalten krystallisirt die Verbindung aus; sie wird durch Krystallisation aus Benzol oder Alkohol gereinigt.

Quecksilberditolyle[2] $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Hg$. Die Ortho-Verbindung schmilzt bei 107° und destillirt unter 14 mm Druck bei 219°; die Meta-Verbindung schmilzt bei 102°, die Para-Verbindung bei 238°.

p-Quecksilberdimethylanilin[3] $Hg[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ — aus p-Bromdimethylanilin und Natriumamalgam in Xylol-Lösung — krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol und schmilzt bei 169°. — Merkwürdiger Weise entstehen Derivate des p-Quecksilberanilins $Hg(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ auch schon durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Anilin oder Anilin-Abkömmlinge in alkoholischer Lösung unter passenden Bedingungen[4]; z. B. bildet sich aus Quecksilberacetat und Dimethylanilin in alkoholischer Lösung das Acetat der Base $Hg\langle\begin{matrix} C_6H_4-N(CH_3)_2(OH) \\ \rangle Hg \\ C_6H_4-N(CH_3)_2(OH) \end{matrix}$, welche durch Einwirkung von Schwefelnatrium das eben angeführte p-Quecksilberdimethylanilin liefert.

C. Blei-Verbindungen.

Die Verbindungen des Bleis mit den aromatischen Kohlenwasserstoffresten sind von Polis[5] entdeckt und untersucht. Man erhält **Bleitetraphenyl** $Pb(C_6H_5)_4$ durch Einwirkung von Brombenzol auf Bleinatriumlegirung; es bildet kleine farblose Nadeln des tetragonalen Systems, schmilzt bei 224—225°, zersetzt sich um 300° unter Bleiausscheidung und spaltet leicht zwei Phenylreste ab; so geht es z. B. beim Einleiten von Chlor in seine Schwefelkohlenstoff-Lösung in Bleidiphenylchlorid $Pb(C_6H_5)_2Cl_2$, bei längerem Sieden mit Eisessig in Bleidiphenylacetat $Pb(C_6H_5)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 2H_2O$, durch Eintragen in kochende Salpetersäure in Bleidiphenylnitrat $Pb(C_6H_5)_2(O \cdot NO_2)_2 + 2H_2O$ über.

---

[1] Dreher u. Otto, Ann. **154**, 93 (1869). — Ladenburg, Ann. **173**, 151 (1874). — Aronheim, Ann. **194**, 148 (1878). — Otto, J. pr. [2] **1**, 179 (1870); **29**, 136 (1884). Ber. **18**, 247 (1885). — Heumann u. Köchlin, Ber. **16**, 1626 (1883). — Michaelis u. Loesner, Ber. **27**, 264 Anm. (1894). — Krafft u. Lyons, ebenda, 1768.

[2] Dreher u. Otto, Ann. **154**, 171 (1870). — Otto, J. pr. [2] **1**, 185 (1870). — Ladenburg, Ann. **173**, 162 (1874). — A. Michaelis u. Genzken, Ann. **242**, 180, 185 (1887). — A. Michaelis u. Berghegger, Ber. **28**, 588 (1895). — Zeiser, ebenda, 1670.

[3] A. Schenk u. A. Michaelis, Ber. **21**, 1501 (1888). — A. Michaelis u. Rabinerson, Ber. **23**, 2342 (1890).

[4] Pesci, Ber. **26 Ref.**, 601 (1893); **27 Ref.**, 128 (1894); **28 Ref.**, 112 (1895). — Piccinini, Ber. **27 Ref.**, 128 (1894); **28 Ref.**, 113 (1895). — Ruspaggiari, Ber. **27 Ref.**, 129 (1894). — Pigorini, Ber. **28 Ref.**, 114 (1895).

[5] Ber. **20**, 716, 3331 (1887); **21**, 3424 (1888).

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Die einwerthigen Phenole, welche sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten.

Wenn in das Molecül eines aromatischen Kohlenwasserstoffs die Hydroxylgruppe —OH an Stelle von Wasserstoff eintritt, so kann die Substitution wieder entweder im aromatischen Kern oder in der Seitenkette erfolgen:

$$C_6H_4(OH)—CH_3 \qquad C_6H_5—CH_2(OH).$$

Im letzteren Falle entstehen Verbindungen, die den aliphatischen Alkoholen ganz analog sind; sie werden später (S. 465 ff.) besprochen werden.

Zunächst seien die Verbindungen geschildert, welche durch Einführung der Hydroxylgruppe in den aromatischen Kern entstehen. Sie bilden eine der wichtigsten und ausführlichst untersuchten, aromatischen Körperklassen, deren Vertreter ein eigenartiges, bei aliphatischen Hydroxyl-Verbindungen nicht beobachtetes Verhalten zeigen (vgl. S. 43, 114) und daher auch durch einen besonderen Gruppennamen zusammengefasst werden. Da der einfachste, hierher gehörige Körper:

$$C_6H_5—OH$$

den Namen „Phenol“ (vgl. S. 370) erhalten hat, so nennt man allgemein die Verbindungen mit „aromatisch gebundener“ Hydroxylgruppe „Phenole“; die einzelnen Verbindungen werden meist durch die Endung „ol“ charakterisirt, welche an den Stamm des zugehörigen Kohlenwasserstoff-Namens oder auch an andere Vorsilben angehängt wird, z. B.:

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$: Kresol $\qquad$ $(CH_3)_2C_6H_3(OH)$: Xylenol

$(CH_3)_3C_6H_2(OH)$: Mesitol bezw. Pseudocumenol etc.

Die Klasse der Phenole enthält viele, praktisch sehr wichtige und leicht zugängliche Körper (vgl. S. 370 ff.). Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen unterscheidet man „einwerthige“, „zweiwerthige“ Phenole etc. In diesem Kapitel werden zunächst die einwerthigen Phenole behandelt, welche sich von den Benzolkohlenwasserstoffen ableiten; sie besitzen die allgemeine Zusammensetzung:

$$C_nH_{2n-7}(OH) = C_nH_{2n-6}O.$$

Bildungsweisen.

Die Phenole — namentlich die ersten Glieder der Reihe: Phenol selbst und die Kresole — entstehen häufig bei der Zersetzung sauerstoffhaltiger organischer Körper in hohen Hitzegraden und treten daher

als Produkte der „trockenen Destillationsprocesse" auf. Derart gebildet[1] findet man sie vor Allem im Steinkohlentheer (vgl. S. 89, 93) und im Braunkohlentheer[2] (vgl. Bd. I, S. 138).

Eine synthetische Bildungsweise der Phenole, aus aliphatischen Verbindungen[3], welche die Kondensation von Acetessigester mit Aldehyden zum Ausgangspunkt nimmt, wurde schon S. 81—82 erläutert.

Praktisch von grösster Wichtigkeit ist einerseits die Bildung der Phenole aus Sulfosäuren durch Schmelzen mit Kali bezw. Natron[4] (vgl. S. 133—134; als Beispiel der praktischen Ausführung vgl. die Darstellungsvorschrift für β-Naphtol), andererseits ihre Bildung durch Zersetzung der Diazoverbindungen (vgl. S. 289—290). Diese beiden Reactionen sind auf zwei häufig betretenen Wegen zur Ueberführung eines Kohlenwasserstoffs in das zugehörige Phenol die Endoperationen, z. B.:

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5(SO_3H) \longrightarrow C_6H_5(OH)$$
$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5(NO_2) \longrightarrow C_6H_5(NH_2) \longrightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH \longrightarrow C_6H_5(OH).$$

Die directe Ueberführung der Kohlenwasserstoffe in Phenole durch Oxydation lässt sich nachweisen, wenn man bei Siedehitze Sauerstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf sie einwirken lässt; doch erhält man bei dieser Reaction[5] und anderen ähnlichen Reactionen[6] so geringe Ausbeute, dass sie praktisch bedeutungslos sind.

Dagegen sind in manchen Fällen Reactionen auch als Darstellungsmethoden vortheilhaft, welche die Möglichkeit bieten, von einfacheren Phenolen durch Einführung von Seitenketten zu Homologen zu gelangen. Es gelingt dies durch Condensation von Phenolen mit Alkoholen[7] in Gegenwart von Chlorzink oder mit Alkylenen[8] in Gegenwart eines Gemisches von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig, z. B.:

$$C_4H_9(OH) + C_6H_5 \cdot OH = H_2O + C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OH$$
$$C_5H_{10} + C_6H_5 \cdot OH = C_5H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

[1] Vgl.: Williamson u. Fairlie, Ann. **92**, 319 (1854). — Duclos, Ann. **109**, 135 (1859). — Marasse, Ann. **152**, 59 (1869). — Tiemann u. Mendelsohn, Ber. **10**, 57 (1877). — Pfrenger, Arch. f. Pharm. **228**, 713 (1890). — Béhal u. Choay, Bull. [3] **11**, 698 (1894).

[2] Vgl. v. Boyen, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 675.

[3] E. Knoevenagel, Ber. **26**, 1951 (1893); **27**, 2347 (1894). Ann. **288**, 339, 346 (1895).

[4] Vgl. hierzu: Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, S. 271 ff. (Hamburg u. Leipzig, 1893).

[5] Friedel u. Craffts, Ann. ch. [6] **14**, 435 (1888).

[6] Hoppe, Ber. **12**, 1552 (1879). — Leeds, Ber. **14**, 975 (1881).

[7] Liebmann, Ber. **14**, 1842 (1881); **15**, 150 (1882). — Auer, Ber. **17**, 669 (1884). — Vgl. auch Dennstedt, Ber. **23**, 2569 (1890). — Senkowski, Ber. **24**, 2974 (1891). — Baur, Ber. **27**, 1614 (1894). — Anschütz u. Beckerhoff, Ber. **28**, 407 (1895).

[8] Koenigs, Ber. **23**, 3145 (1890). — Koenigs u. Carl, Ber. **24**, 3889 (1891).

Erwähnt sei endlich die Bildung von Phenolen aus aromatischen Oxysäuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd, z. B.:

$$C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2,$$

die in manchen Fällen praktische Bedeutung gewinnt.

Ueber den Austausch aromatisch gebundener Halogenatome gegen die Hydroxylgruppe vgl. S. 114, 161.

Allgemeine Charakteristik.

Die Phenole sind meist gut krystallisirbare, mehr oder weniger leicht schmelzbare, zum geringen Theil auch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindungen, welche für sich unzersetzt destillirt werden können und auch mit Wasserdämpfen meist leicht flüchtig sind. Sie sind farblos, besitzen aber intensiven, charakteristischen Geruch und häufig stark antiseptische Wirkung. In Wasser sind nur die ersten Glieder aus der Reihe der einwerthigen Phenole einigermassen löslich, mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser sehr rasch ab (vgl. Thymol, S. 377). In Alkohol und Aether sind sie meist sehr leicht löslich.

Bestimmt man das Moleculargewicht auf kryoskopischem Wege in Benzol- oder Naphtalinlösung[1], so findet man bei manchen Phenolen, dass die sich ergebenden Werthe, wie auch bei anderen hydroxylhaltigen Verbindungen (vgl. Bd. I, S. 35), nur in sehr verdünnter Lösung der Erwartung entsprechen, bei wachsender Concentration dagegen sehr rasch ansteigen. Bei anderen Phenolen dagegen beobachtet man, wie bei hydroxylfreien Verbindungen, annähernde Proportionalität zwischen Gefrierpunkts-Depression und Concentration. Diese Erscheinungen werden in gesetzmässiger Weise durch die Stellung und die Natur der ausser der Hydroxylgruppe vorhandenen Substituenten beeinflusst. Orthosubstituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituirte anormal, Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Para-Derivaten. Einen besonders starken Einfluss — in der Orthostellung normalisirend, in der Parastellung anormalisirend — übt die Methylalgruppe —CHO aus (vgl. S. 518); es folgt die Carboxalkylgruppe $—CO_2R$, darauf die Nitrogruppe NO_2; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle. Näheres vgl. in der Original-Literatur[1].

Den Alkoholen gleichen die Phenole zunächst darin, dass das Hydroxyl-Wasserstoffatom durch Metallatome vertreten werden kann (vgl. Bd. I, S. 151 u. 160). Aber die so entstehenden **„Phenolate“**, wie $C_6H_5·ONa$, unterscheiden sich sehr wesentlich von den Alkoholaten dadurch, dass sie gegen Wasser weit beständiger[2] sind, demnach mehr salzartigen Charakter besitzen. Daher lösen sich alle Phenole leicht in verdünnten wässrigen Alkalien unter Bildung ihrer in Wasser leicht löslichen Alkalisalze auf, wenn sie auch an sich in Wasser nicht löslich sind; Alkohole dagegen, die in Wasser nicht löslich sind, — z. B. Amyl-

[1] Auwers, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 689 (1893); **18**, 595 (1895). Ber. **28**, 2878 (1895).

[2] „Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen“ zur Frage ihrer hydrolytischen Spaltung vgl. bei H. Goldschmidt u. Girard, Ber. **29**, 1224 (1896).

alkohol — lösen sich auch in wässrigen Alkalien nicht, weil ihre Alkoholate in Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig sind. Infolge des elektronegativen Charakters der aromatischen Radicale (vgl. S. 43) besitzen eben die Phenole einen schwach säureartigen Charakter; definirt man Säuren als Verbindungen, in deren Molecülen Wasserstoffatome durch Metallatome bei Behandlung mit feuchten Metalloxyden vertreten werden, so sind die Phenole als „Säuren" zu bezeichnen. Freilich sind sie nur sehr schwache Säuren[1], deren Salze in der Kälte schon von Kohlensäure mit grösster Leichtigkeit zerlegt werden; ihre Alkalisalze reagiren daher natürlich auch auf Lakmus und ähnliche Indicatoren alkalisch; dagegen röthen sie Anilinblau[2] nicht und geben auch mit symmetrischem Trinitrobenzol nicht, wie freie Alkalien, eine blutrothe Färbung[3]. Bei Siedehitze können Phenole übrigens aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure austreiben[4].

Wenn man auf die Alkalisalze der Phenole Halogenalkyle einwirken lässt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot ONa + J \cdot CH_3 = NaJ + C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3,$$

so entstehen Alkylderivate der Phenole oder **Phenoläther,** welche man häufig auch mit besonders gewählten Namen — z. B.: Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, Phenetol $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ — bezeichnet; solche Phenoläther entstehen auch durch Einwirkung der kürzlich entdeckten aliphatischen Diazokohlenwasserstoffe, wie CH_2N_2, auf Phenole[5]; über ihre Bildung aus aromatischen Diazoverbindungen[6] vgl. S. 290. — Die Phenoläther können durch Kochen mit Alkalien nicht verseift werden, wohl aber durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren, namentlich ziemlich leicht durch Jodwasserstoff[7]; mit grosser Leichtigkeit werden sie durch Aluminiumchlorid verseift[8], z. B.:

$$3\,C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5 \cdot O)_3Al + 3\,CH_3Cl,$$

— eine Reaction, bei welcher als Nebenprodukte in geringer Menge auch Homologe der Phenole (durch weitere Einwirkung des abgespaltenen Halogenalkyls in Gegenwart des Aluminiumchlorids) gebildet werden (vgl. S. 97). Auch beim Erhitzen der Phenoläther für sich im geschlossenen Rohr auf 300—400° tritt Abspaltung des Alkylrestes in Form von Kohlenwasserstoffen der Alkylenreihe ein[9], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot OH + C_2H_4.$$

[1] Vgl. Bader, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 289 (1890).
[2] Vgl. Engel, Ann. ch. [6] **8**, 568 (1886).
[3] Vgl. Bader, Ztschr. f. analyt. Chem. **31**, 58 (1891).
[4] Baumann, Ber. **10**, 686 (1877). [5] v. Pechmann, Ber. **28**, 857 (1895).
[6] Vgl. auch Leuckart, J. pr. [2] **41**, 312 (1890).
[7] Graebe, Ann. **139**, 149 (1866).
[8] Hartmann u. Gattermann, Ber. **25**, 3531 (1892). Vgl. auch Ber. **26** Ref., 968 (1893).
[9] Bamberger, Ber. **19**, 1818 (1886).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid[1] dagegen erfolgt nicht Abspaltung der Alkylgruppe, sondern Chlorirung im aromatischen Kern.

Abkömmlinge von Phenol-Methyläthern — d. h. also Verbindungen, welche an irgend einer Stelle ihres Molecüls die Methoxylgruppe $—O·CH_3$ in aromatische Kerne eingreifend enthalten, — findet man außerordentlich häufig in der Natur (vgl. z. B. Anethol, Vanillin, Veratrumsäure, Eugenol etc.). Für die Untersuchungen über die Constitution von natürlichen Stoffen ist daher häufig die Methode Zeisel's[2] zur quantitativen Methoxylbestimmung von Nutzen gewesen; sie beruht darauf, dass durch Jodwasserstoffsäure eine Spaltung der $—O·CH_3$-Gruppen bewirkt, und das abgespaltene Jodmethyl durch Einleiten in eine alkoholische Silbernitratlösung in Jodsilber übergeführt, darauf in dieser Form gewogen wird.

Weniger leicht als die Alkyläther der Phenole sind die Verbindungen zugänglich, welche zwei aromatische Reste durch ein Sauerstoffatom verkettet enthalten und daher als rein aromatische Phenoläther bezeichnet werden können, wie z. B. $C_6H_5—O—C_6H_5$ im einfachsten Fall. Durch directe Wasser-Entziehung — mittelst Chlorzink oder Aluminiumchlorid — können diese bisher wenig untersuchten Verbindungen zwar aus den Phenolen gewonnen werden, doch verläuft diese Reaction[3] durchaus nicht glatt; Weiteres vgl. S. 373 unter Diphenyläther.

Durch Einführung von Säureradicalen in die Hydroxylgruppe entstehen die leicht verseifbaren **Säureester der Phenole**; doch erfolgt die Esterificirung im Allgemeinen nicht so leicht wie bei den Alkoholen. Die Salpetersäure und Schwefelsäure, die auf alkoholische Hydroxylgruppen mit so ausserordentlicher Leichtigkeit esterificirend wirken (vgl. Bd. I, S. 202 u. 207), verändern zwar auch die Phenole sehr leicht — aber derart, dass sie die für aromatische Verbindungen typische Wirkung (vgl. S. 41—42) auf den Kern ausüben, d. h. Nitro- oder Sulfosubstitutions-Produkte wie $C_6H_4(NO_2)(OH)$ und $C_6H_4(SO_3H)(OH)$ erzeugen, die Hydroxylgruppen selbst dagegen intact lassen. Die den Aetherschwefelsäuren entsprechenden Phenolschwefelsäuren[4], wie $C_6H_5·O·SO_2·OH$, kann man indess in Form ihrer Kaliumsalze gewinnen, wenn man Kaliumpyrosulfat auf die sehr concentrirte Lösung der Kaliumphenolate in gelinder Wärme einwirken lässt:

$$K_2S_2O_7 + C_6H_5·OK = K_2SO_4 + C_6H_5·O·SO_2·OK;$$

erhitzt man diese Salze in trockenem Zustand, so lagern sie sich in Salze von Sulfosäuren um:

$$C_6H_5—O—SO_2·OK \longrightarrow OK·SO_2—C_6H_4—OH.$$

[1] Autenrieth, Arch. f. Pharm. **233**, 26 (1895).

[2] Zeisel, Monatsh. **6**, 989 (1885); **7**, 406 (1886). — Benedikt u. Grüssner, Cöthener Chem. Ztg. **13**, 872 (1889). — Benedikt u. Bamberger, Monatsh. **12**, 1 (1891).

[3] Merz u. Weith, Ber. **12**, 1925 (1879); **14**, 187 (1881). — Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **41**, 5 (1882); **49**, 25 (1886).

[4] Vgl.: Baumann, Ber. **9**, 1715 (1876); **11**, 1907 (1878). — Heymann u. Koenigs, Ber. **19**, 3304 (1886).

Sehr leicht — durch einfaches Ueberleiten von trockener Kohlensäure über trockene, pulverförmige Alkaliphenolate — entstehen Salze von sauren Phenolkohlensäureestern[1], z. B.:

$$C_6H_5—ONa + CO_2 = C_6H_5—O\cdot CO\cdot ONa,$$

welche beim Erhitzen unter Druck sich in die Salze von Oxysäuren verwandeln:

$$C_6H_5—O\cdot CO_2\cdot Na \longrightarrow Na\cdot CO_2—C_6H_4—OH.$$

In diesen letzterwähnten Umlagerungsprocessen, bei denen ein in die Hydroxylgruppe eingeführter Complex mit einem Kernwasserstoffatom — und zwar einem ortho- oder para-ständigen — seinen Platz tauscht, erkennt man ohne Weiteres Gegenstücke zu jenen zahlreichen Vorgängen, welche durch Wanderung eines Substituenten der Amidgruppe in den Kern zu Stande kommen (vgl. S. 183, 184, 185, 190, 219, 236—237, 341—342).

In die Gruppe derartiger Umlagerungen gehören vielleicht auch die Erscheinungen, welche bei den Nitroderivaten des Pseudo-Cumenols $(CH_3)_3C_6H_2(OH)$ beobachtet sind; dieses Cumenol liefert nämlich durch Nitrirung auffallender Weise ein in Alkalien unlösliches Dinitroderivat, welches vielleicht als Mononitro-cumenolsalpetersäureester $(CH_3)_3C_6H(NO_2)(O\cdot NO_2)$ aufzufassen ist und durch concentrirtes alkoholisches Ammoniak in alkalilösliches Dinitropseudocumenol $(CH_3)_3C_6(NO_2)_2(OH)$ verwandelt wird[2].

Analog dem Kohlendioxyd wird auch Schwefeldioxyd[3] von Phenolaten leicht aufgenommen:

$$C_6H_5\cdot ONa + SO_2 = C_6H_5—O—SO_2Na;$$

die so entstehenden Natriumsalze von sauren Phenolschwefligsäureestern reagiren mit Halogenalkylen unter Bildung theils von Alkylsulfonsäurephenylestern, theils von Phenoläthern:

$$C_6H_5-O\cdot SO_2\cdot Na + CH_3\cdot J = C_6H_5—O\cdot SO_2\cdot CH_3 + NaJ$$
$$\text{„} \quad + \quad \text{„} = C_6H_5—O\cdot CH_3 + SO_2 + NaJ.$$

Die Phenolester der organischen Säuren erhält man meistens recht glatt, indem man zu einem gelinde erwärmten Gemisch von 3 Mol.-Gew. Phenol und 3 Mol.-Gew. Säurehydrat allmählich 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid zugiebt[4]. In vielen Fällen hat sich zur Acetylirung aromatisch gebundener Hydroxylgruppen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat als besonders praktisch erwiesen[5] (Acetylirungsmethode von Liebermann u. Hörmann).

---

[1] Vgl. Schmitt, J. pr. [2] **31**, 397 (1885).

[2] Auwers, Ber. **17**, 2979, 2981 (1884); **29**, 1105 (1896).

[3] Schall u. K. Kopp, J. pr. [2] **48**, 241 (1893). — Schall u. Uhl, Ber. **25**, 1875 (1892).

[4] Nencki, J. pr. [2] **25**, 282 (1882). — Rasinsky, J. pr. [2] **26**, 62 (1882). — Seifert, J. pr. [2] **31**, 467 (1885).

[5] Liebermann u. Hörmann, Ber. **11**, 1619 (1878).

Bei einer Untersuchung über die Geschwindigkeit der Esterbildung[1] durch directe Wirkung von Essigsäure auf Phenole bei 155° hat sich herausgestellt, dass die Phenole mit ähnlicher Langsamkeit wie die tertiären Alkohole esterificirt werden (vgl. Bd. I, S. 355—356). Eine Parallele zwischen Phenolen und tertiären Alkoholen erscheint überhaupt — besonders augenfällig bei Benutzung der diagonalen Benzolformel — naheliegend:

CH, CH, C(OH), CH, CH, CH (diagonale Benzolformel) CH₃—C(OH)(CH₃)—CH₃ ;

bei näherer Verfolgung aber durch das thatsächliche Material nicht begründet. So sind z. B. die Phenole jener Art der Wasserabspaltung, welche bei den tertiären Alkoholen so besonders leicht (vgl. Bd. I, S. 152) erfolgt:

$$(CH_3)_3C\cdot OH - H_2O = (CH_3)_2C{=}CH_2,$$

durchaus unzugänglich.

Eine Anzahl von Reactionen der Phenole, durch welche ein **Austausch der Hydroxylgruppe** erfolgt, ist früher schon gelegentlich erwähnt. Ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff erfolgt bei der Destillation mit Zinkstaub[2] (vgl. S. 100), auch beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid[3]. Gegen Halogenatome[4] können die Hydroxylgruppen durch Einwirkung von Phosphorpenta-chlorid bezw. bromid (vgl. S. 117), gegen Amidgruppen[5] durch Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak, Chlorcalcium-Ammoniak etc. (vgl. S. 218) ausgewechselt werden. Destillirt man die neutralen Phosphorsäureester der Phenole, welche aus den Phenolen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid entstehen, mit Cyankalium, so erhält man die den Phenolen entsprechenden Nitrile[6], z. B. $C_4H_9\cdot C_6H_4\cdot CN$ aus $C_4H_9\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Ausserordentlich zugänglich sind die Phenole der **Substitution im Kern,** namentlich der Einführung von Halogenatomen, Nitroso- und Nitro-Gruppen, Sulfogruppen, Azogruppen etc. Die hierher gehörigen Erscheinungen werden S. 378 ff. im Zusammenhang mit den Substitutionsprodukten besprochen.

Die Aufnahmefähigkeit der Phenole für Jod kann zur quantitativen, massanalytischen Bestimmung der Phenole benutzt werden[7].

---

[1] Menschutkin, Ann. **197**, 220 (1878).
[2] Vgl. z. B. Marasse, Ann. **152**, 64 (1869).
[3] Kekulé u. Fleischer, Ber. **6**, 1088 (1873). — Geuther, Ann. **221**, 55 (1883).
[4] Vgl. z. B. Kekulé u. Fleischer, Ber. **6**, 1089—1090 (1873).
[5] Merz u. Weith, Ber. **13**, 1298 (1880).
[6] Kreysler, Ber. **18**, 1706 (1885).
[7] Messinger u. Vortmann, Ber. **23**, 2753 (1890). — Kossler u. Penny, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 121 (1892). — Frerichs, Chem. Centralbl. **1896 II**, 214.

Die Phenole sind zu einer Reihe von **Farbenreactionen** befähigt, die zum Theil auch auf der leichten Beweglichkeit der Kernwasserstoffatome beruhen. Mit Eisenchlorid geben sie meist blaue, grüne oder rothe Färbungen[1]. Mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure[2] liefern viele Phenole Farbstoffe (vgl. S. 457). Mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln erhitzt, geben sie die Phtaleïne (s. dort), die sich in Alkalien mit intensiver Farbe lösen, mit Diazoverbindungen die intensiv gefärbten Oxyazokörper (s. S. 396), etc.

Die Einwirkung von **Oxydationsmitteln** auf Phenole kann einen sehr verschiedenartigen Verlauf nehmen. Die schon Bd. I, S. 814 erwähnte Bildung der Antiweinsäure (neben Oxalsäure[3]) durch Oxydation des Phenols mit Kaliumpermanganat bietet ein Beispiel für die Sprengbarkeit des Benzolkerns[4] durch Oxydation. Zuweilen findet durch Oxydation eine Verkettung zweier Benzolkerne statt[5]; so liefert z. B. Thymol durch Oxydation mit Eisenoxydsalzen Dithymol:

$$2\,\begin{matrix}(CH_3)\\(C_3H_7)\end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot OH + O = H_2O + \begin{matrix}(CH_3)\\(C_3H_7)\end{matrix}\!\!>C_6H_2\begin{matrix}/OH\quad OH\backslash\\ \text{———————}\end{matrix}C_6H_2<\begin{matrix}(CH_3)\\(C_3H_7)\end{matrix}.$$

Auch können aus einwerthigen Phenolen, wie $C_6H_5(OH)$, durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfaten zweiwerthige Phenole, wie $C_6H_4(OH_2)$, erhalten werden[6]; durch Schmelzen mit Natronhydrat[7] (nicht Kalihydrat!) entsteht aus Phenol neben zweiwerthigen Phenolen (Brenzkatechin und Resorcin) sogar ein Trihydroxybenzol $C_6H_3(OH)_3$ — das Phloroglucin. Vgl. auch S. 408. — Die Homologen des Phenols kann man derart oxydiren, dass die Seitenketten zum Angriffspunkt werden, mithin Oxycarbonsäuren entstehen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix};$$

in diesem Sinne[8] verläuft die Oxydation besonders glatt, wenn man die Phenole in Form ihrer sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäure-Ester mit alkalischer Permanganat-Lösung behandelt.

---

[1] Vgl.: SCHIFF, Ann. **159**, 164 (1871). — HESSE, Ann. **182**, 161 Anm. (1876). — W. WISLICENUS, Ber. **28**, 796 (1895). Ann. **291**, 174 (1896).

[2] C. LIEBERMANN, Ber. **7**, 247, 806, 1098 (1874). — C. LIEBERMANN u. KOSTANECKI, Ber. **17**, 885 (1884). — C. KRAEMER, Ber. **17**, 1877 (1884).

[3] Vgl. auch HENRIQUES, Ber. **21**, 1619 (1888).

[4] Vgl. auch DRECHSEL, J. pr. [2] **29**, 243 (1884); **38**, 65 (1888). — SIEGFRIED, J. pr. [2] **31**, 542 (1885).

[5] BARTH u. SCHREDER, Ber. **11**, 1332 (1878). — DIANIN, Ber. **15**, 1194 (1882); **25 Ref.**, 335 (1892). — AUWERS, Ber. **17**, 2982 (1884); **18**, 2660 (1885); **29**, 1104 (1896).

[6] MARTINON, Bull. **43**, 156 (1885). — PIERRE, MICHEL ALFRAISE, Franz. Patent Nr. 215 360 vom 6. Aug. 1891. — Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING, D. R. Pat. Nr. 81 068 und 81 298, vgl. Ber. **28 Ref.**, 666, 693 (1895).

[7] BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 417 (1879).

[8] HEYMANN u. KOENIGS, Ber. **19**, 704, 3304 (1886).



Phenol-Homologe mit längeren Seitenketten werden häufig beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd (oder auch schon mit Schwefelsäure) derart verändert, dass die Seitenkette als Alkylen abgespalten wird[1]:

$$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3(OH) = C_3H_6 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$
$$(C_4H_9)C_6H_4(OH) = C_4H_8 + C_6H_5 \cdot OH.$$

Dagegen sind glatte Veränderungen der einwerthigen Phenole der Benzolreihe durch **Reduction**[2] — wie etwa die Ueberführung in hydrirte Phenole durch Wasserstoff-Anlagerung — nicht beobachtet worden. Uebergänge von den Phenolen zu Körpern der hydroaromatischen Gruppe erfolgen indess bei fortgesetzter Einwirkung der Halogene; Näheres s. S. 380.

Einzelne Glieder.

Die Tabelle Nr. 55 auf S. 368—369 enthält die Eigenschaften mehrerer einwerthiger Phenole zusammengestellt.

Citate zu der Tabelle Nr. 55 auf S. 368—369. [1] Hamberg, Ber. **4**, 751 (1871). — [2] Ladenburg, Ber. **7**, 1687 (1874). — [3] Adrieenz, Ber. **6**, 442 (1873). — [4] Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 177 (1893). — [5] Wöhler, Ann. **67**, 360 (1848). — [6] Hunt, Jb. **1849**, 391. — [7] Degener, J. pr. [2] **17**, 394 (1878). — [8] Brieger, J. pr. [2] **17**, 134 (1878). — [9] H. Müller, Ztschr. Chem. **1865**, 270. — [10] Calvert, Ztschr. Chem. **1865**, 530. — [11] Béhal u. Choay, Bull. [3] **11**, 206, 602, 698 (1894). — [12] Kopp, Ann. **95**, 311 (1855). — [13] Pinette, Ann. **243**, 32 (1886). — [14] Kramers, Ann. **189**, 129 (1877). — [15] Drechsel, J. pr. [2] **29**, 234 (1884). — [16] Vgl. d. Citate auf S. 370—373. — [17] Baumann, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 313 (1880). — [18] Schotten u. Tiemann, Ber. **11**, 767, 783 (1878). — [19] Engelhardt u. Latschinoff, Ztschr. Chem. **1869**, 615. — [20] Oppenheim u. Pfaff, Ber. **8**, 886 (1875). — [21] Riehm, Ber. **24 Ref.**, 103 (1891). — [22] Vgl. auch die Citate auf S. 375—376. — [23] Kekulé, Ber. **7**, 1006 (1874). — [24] Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **5**, 57 (1881). — [25] Knoevenagel, Ann. **281**, 98, 121 (1894). — [26] Staedel, Ber. **18**, 3443 (1885). — [27] Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **14**, 436 (1888). — [28] Oudemans, Ann. **170**, 259 (1873). — [29] Griess, Jb. **1866**, 458. — [30] Körner, Ztschr. Chem. **1868**, 326. — [31] Wurtz, Ann. **144**, 122 (1867); **156**, 258 (1870). — [32] Barth, Ann. **154**, 356 (1870). — [33] Baumann u. Herter, Ztschr. f. physiol. Chem. **1**, 247 (1877). — [34] Baumann, ebenda, **3**, 251 (1879). — [35] Töhl, Ber. **18**, 362, 2562 (1885). — [36] Nölting u. Forel, ebenda, 2673, 2679. — [37] O. Jacobsen, Ber. **11**, 23, 374, 570, 2053 (1878); **12**, 434 (1879); **17**, 161 (1884); **18**, 3463 (1885). — [38] K. E. Schulze, Ber. **20**, 410 (1887). — [39] O. Jacobsen u. Nölting, Ber. **21**, 2828 (1888). — [40] Gerhardt, Ann. **45**, 25 (1843). — [41] Staedel u. Hölz, Ber. **18**, 2921 (1885). — [42] Harmsen, Ber. **13**, 1558 (1880). — [43] Pfrenger, Arch. f. Pharm. **228**, 713 (1890). — [44] Hodgkinson u. Limpach, Journ. Soc. **63**, 104 (1893). — [45] Wurtz, Ann. **147**, 374 (1868). — [46] Nölting, Witt u. Forel, Ber. **18**, 2665 (1885). — [47] Hlasiwetz, Ann. **102**, 166 (1857). — [48] Oliveri, Gazz. chim. **13**, 263 (1883). — [49] Suida u. Plohn, Jb. **1880**, 659. — [50] Ciamician, Ber. **12**, 1661 (1879). — [51] Alexander, Ber. **25**, 2410 (1892). — [52] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **156**, 211 (1870). — [53] Sempotowski, Ber. **22**, 2662 (1889). — [54] Béhal u. Choay, Compt. rend. **118**, 422, 1211 (1894). — [55] Fittig u. Kiesow, Ann. **156**, 251 (1870). —

[1] Vgl.: Engelhard u. Latschinoff, Ztschr. Chem. **1869**, 616. — Liebmann, Ber. **14**, 1844 (1881). — Studer, Ann. **211**, 247 (1882).

[2] Vgl. Bamberger u. Berlé, Ber. **24**, 3208 (1891).

Tabelle Nr. 55.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$C_6H_5(OH)$	Phenol[1-16.33.34.40.54.77.104.108.109.113]	*Oxybenzen*	+42·5°	182·9°	1·039 (58·5°)
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Ortho-Kresol[4.11.13.18-24.32.54.106.108.109.114]	*Methyl-1-Oxy-2-benzen*	30°	190·8°	1·043 (23·2°)
"	Meta- "[4.11.13.18-22.24-27.32.54.106.108.109.115]	" *-1-* " *-3-* "	4°	202·8°	1·035 (13·6°)
"	Para- "[4.11.13.18-22.24.28-34.54.106.108.109]	" *-1-* " *-4-* "	36°	201·8°	1·034 (17·7°)
$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$	Benachb. Orthoxylenol[35-36.54]	*Dimethyl-1.2-Oxy-3-benzen*	73°	213°	—
"	Asymm. "[37-38.54]	" *-1.2-* " *-4-* "	65°	222°	—
"	Benachb. Metaxylenol[39]	" *-1.3-* " *-2-* "	49°	—	—
"	Asymm. "[11.37.41-44.54.111.112]	" *-1.3-* " *-4-* "	25°	209°	1·036 (0°)
"	Symm. "[11.25.35.36.38.54]	" *-1.3-* " *-5-* "	63°	218°	—
"	Paraxylenol[37.45.46.54]	" *-1.4-* " *-2-* "	75°	209°	0·971 (81°)
$C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Ortho-Aethylphenol[11.47-54]	*Aethyl-1-Oxy-2-benzen*	flüssig	202—203°	1·037 (0°)
"	Meta- "[11.53-54]	" *-1-* " *-3-* "	−4°	214°	1·040 (0°)
"	Para- "[11.17.52-58]	" *-1-* " *-4-* "	+45°	219°	—
$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$	Mesitol[59-60.108]	*Trimethyl-1.3.5-Oxy-2-benzen*	70—71°	219·5°	—

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$	Pseudocumenol[87.61—65.105.111]	*Trimethyl-1.2.4-Oxy-5-benzen*	73°	234—235°	—
„	Hemellithenol[66]	„ *-1.2.3-* „ *-5-* „	81°	—	—
$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Para-Propylphenol[67—68]	*Propyl-1-Oxy-4-benzen*	flüssig	232°	1·009 (0°)
$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$	„ Isopropylphenol[69—71]	*Methoäthyl-1-Oxy-4-benzen*	+61°	229°	—
$(CH_3)_4C_6H \cdot OH$	Prehnitenol[72.73]	*Tetramethyl-1.2.3.4-Oxy-5-benzen*	86—87°	266°	—
„	Durenol[74]	„ *-1.2.4.5-Oxy-3-* „	117°	249—250°	—
$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$	Carvacrol[4.75.76.78—81]	*Methyl-1-Methoäthyl-4-Oxy-2-benzen*	+0·5°	237°	0·979 (20°)
„	Thymol[4.13.32.33.61—91.106.113]	„ *-1-* „ *-4-* „ *-3-* „	50°	232°	0·982 (9·6°)
$(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$	p-Tertiärbutylphenol[4.92—96.110]	*Dimethoäthyl-1-Oxy-4-benzen*	99°	238°	0·908 (113·6°)
$(CH_3)_5C_6 \cdot OH$	Pentamethyl-phenol[97]	*Pentamethyl-1.2.3.4.5-Oxy-6-benzen*	125°	267°	—
$(C_2H_5)(CH_3)_2C \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Tertiäramyl-phenol[94.95.98—100.107]	*Dimetho-1¹.1¹-propyl-1-Oxy-?-benzen*	93—94°	265—267°	—
—	—	—	—	—	—
$(C_2H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Heptylphenol[101]	*Propo-1¹-butyl-1-Oxy-4-benzen*	70—71°	281°	—
$(C_6H_{13})(CH_3)CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Octylphenol[101]	*Metho-1¹-heptyl-1-Oxy-4-benzen*	flüssig	—	—
—	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Hexadecylphenol[102]	*Hexadecyl-Oxy-benzen*	77·5°	260° (16 mm)	—
—	—	—	—	—	—
$C_{18}H_{37} \cdot C_6H_4 \cdot OH$	Octadecylphenol[102]	*Octadecyl-Oxy-benzen*	84°	277° (15 mm)	—

[56] Errera, Gazz. chim. **14**, 484 (1884). — [57] Auer, Ber. **17**, 670 (1884). — [58] Chrustschoff, Ber. **7**, 1166 (1874). — [59] O. Jacobsen, Ann. **195**, 265 (1878). — [60] Biedermann u. Ledoux, Ber. **8**, 59, 250 (1875). — [61] Wallach u. Heusler, Ann. **243**, 234 (1888). — [62] Reuter, Ber. **11**, 29 (1878). — [63] C. Liebermann u. v. Kostanecki, Ber. **17**, 885 (1884). — [64] A. W. Hofmann, ebenda, 2677. — [65] Auwers, ebenda, 2976. — [66] O. Jacobsen, Ber. **19**, 2518 (1886). — [67] Spica, Ber. **12**, 295 (1879). — [68] Louis, Ber. **16**, 109 (1883). — [69] Paternò u. Spica, Jb. **1876**, 455. — [70] Jesurun, Ber. **19**, 1416 (1886). — [71] Dianin, Ber. **25 Ref.**, 334 (1892). — [72] H. Limpach, Ber. **21**, 645 (1888). — [73] Töhl, ebenda, 907. — [74] O. Jacobsen u. Schnapauff, Ber. **18**, 2843 (1885). — [75] Claus, J. pr. **25**, 264 (1842). — [76] Schweizer, J. pr. **24**, 257 (1841); **26**, 118 (1842). — [77] Körner, Ann. **137**, 202 Anm. (1866). — [78] Flückiger, Ber. **9**, 469 (1876). — [79] Bamberger u. Berlé, Ber. **24**, 3208 (1891). — [80] Semmler, Ber. **25**, 3353 (1892). — [81] Vgl. ferner die Citate auf S. 376—377. — [82] Robbert, Jahresber. f. Thierchemie **1881**, 109. — [83] Wolff, Ztschr. f. analyt. Chem. **22**, 96 (1883). — [84] R. Schiff, Ann. **223**, 259 (1884). — [85] Barth, Ber. **11**, 1571 (1878). — [86] O. Jacobsen, ebenda, 573. — [87] Reissert, Ber. **23**, 2242 (1890). — [88] Blum, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 514 (1892). — [89] Clautriau, Ber. **24**, 2612 (1891). — [90] Bornträger, Ztschr. f. analyt. Chem. **29**, 572 (1890). — [91] Hirschsohn, Ber. **14**, 2306 (1881). — [92] Dobrzycki, J. pr. [2] **36**, 390 (1887). — [93] Studer, Ann. **211**, 242 (1881). — [94] Liebmann, Ber. **14**, 1842 (1881); **15**, 150 (1882). — [95] Kreysler, Ber. **18**, 1700 (1885). — [96] Sénkowski, Ber. **23**, 2418 (1890); **24**, 2974 (1891). — [97] A. W. Hofmann, Ber. **18**, 1826 (1895). — [98] Calm, Ber. **15**, 1646 (1882). — [99] Koenigs, Ber. **23**, 3145 (1890). — [100] B. Fischer u. Grützner, Ber. **26**, 1646 (1893). — [101] Dianin, Ber. **25 Ref.**, 336 (1892). — [102] Krafft, Ber. **19**, 2984 (1886). — [103] Küster u. Stallberg, Ann. **278**, 212 (1894). — [104] Walter, J. pr. [2] **51**, 109 (1895). — [105] Auwers u. Marwedel, Ber. **28**, 2902 (1895). — [106] Behrens, Anleitung z. mikrochem. Anal. organ. Vrbdgn. (Hamburg u. Leipzig 1895), S. 16, 19. — [107] Anschütz u. Beckerhoff, Ber. **28**, 407 (1895). — [108] J. Traube, Ann. **290**, 57, 59 (1895). — [109] Gibbs u. Reichert, Ber. **27 Ref.**, 802 (1894). — [110] Dains u. Rothrock, Ber. **28 Ref.**, 468 (1895). — [111] Auwers, Ber. **29**, 1095 (1896). — [112] Auwers u. v. Campenhausen, ebenda, 1129. — [113] Perrier, Compt. rend. **122**, 195 (1896). — [114] Jeiteles, Monatsh. **17**, 57 (1896). — [115] Schütz, Chem. Centralbl. **1896 II**, 125.

Das gewöhnliche **Phenol** (*Oxybenzen,* Hydroxybenzol) — das Anfangsglied der ganzen Reihe — muss zunächst als besonders wichtig hervorgehoben werden. Runge[1] entdeckte 1834 diese Substanz im Steinkohlentheer und gab ihr den Namen **Carbolsäure** („Kohlenölsäure"), welcher auch heute noch namentlich in der Pharmacie sehr gebräuchlich ist; einige Jahre darauf stellte Laurent[2] sie in krystallisirtem Zustand dar, ermittelte ihre Zusammensetzung und nannte sie „Phenylhydrat" oder „Phensäure"; bei dieser Benennung folgte er dem Bestreben, die vom Benzol sich ableitenden Körper als Verbindungen eines und desselben Radicals zusammengehörig erscheinen zu lassen, welches er wegen des Vorkommens des Benzols im Leuchtgase „Phen" (von *φαίνω*, leuchte) nannte[3].

Heute gehört das Phenol zu den wichtigsten Erzeugnissen der Theerprodukten-Industrie[4]. Den Theerfractionen, welche das Phenol und seine nächsten Homologen enthalten, entzieht man diese alkalilöslichen Bestandtheile durch Schütteln mit Natronlauge (vgl. S. 92); aus der

[1] Pogg. **31**, 69; **32**, 308 (1834). [2] Ann. **43**, 200 (1842).
[3] Ann. **23**, 70 (1837). [4] Vgl. Caro, Ber. **25 Ref.**, 982 (1892).



alkalischen Lösung scheidet man sie durch Schwefelsäure oder Kohlensäure wieder ab und erhält derart zunächst ein Gemisch von Phenolen in Gestalt eines dunklen Oeles. Die Verfahren[1], welche zur Abscheidung des reinen krystallisirten Phenols aus diesem Rohprodukte dienen, beruhen auf einer Combination von fractionirten Destillationen, fractionirten Fällungen und Krystallisationen, werden aber im Einzelnen von den Fabriken sehr geheim gehalten. Zur Darstellung völlig reinen Phenols benutzt man schliesslich seine Eigenschaft, ein gut krystallisirbares Hydrat — $2C_6H_6O + H_2O$, Schmelzpunkt $+16^0$ — zu bilden[2]. Ueber die bei der Phenol-Gewinnung als Nebenprodukt abfallende „rohe Carbolsäure" (Kresolgemisch) vgl. S. 375. Der Gehalt des Steinkohlentheers an fertig gebildetem Phenol (vgl. S. 93) genügt im Allgemeinen als technische Quelle für den Bedarf vollkommen. Eine technische Gewinnung von Phenol aus Benzol (sogenanntes „synthetisches Phenol") — durch Vermittelung der Benzolsulfosäure — hat daher nur vorübergehend bestanden, als Phenol wegen starker Verwendung zur Pikrinsäure-Fabrikation sehr hoch im Preise stand.

Phenol bildet grosse farblose, prismatische Krystalle, schmilzt bei 42^0, siedet bei 183^0 und besitzt einen höchst charakteristischen Geruch. Das Phenol des Handels hat meistens die Eigenschaft, sich bei längerem Aufbewahren unter Zutritt von Licht und feuchter Luft zu röthen — eine Erscheinung[3], deren Ursache noch nicht völlig aufgeklärt ist. Der Schmelzpunkt des Phenols wird durch Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit erheblich herabgedrückt. Durch etwas grössere Mengen Wasser wird Phenol verflüssigt, indem sich eine Lösung von Wasser in Phenol („acidum carbolicum liquefactum") bildet; bei Zusatz von mehr Wasser bilden sich zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeitsschichten — einerseits eine Lösung von Wasser in Phenol, andererseits eine Lösung von Phenol in Wasser —, bis endlich bei genügender Wassermenge vollständige Lösung des Phenols in Wasser erfolgt. Bei mittlerer Temperatur ist 1 Thl. Wasser in ca. 3 Thln. Phenol, 1 Thl. Phenol in ca. 15 Thln. Wasser löslich[4].

Festes Phenol oder concentrirte Phenollösung wirkt stark ätzend; auf der Haut erzeugt es weisse Flecken und Gefühllosigkeit; schleuniges

[1] Vgl.: Harmsen, Fabrikation d. Theerfarbstoffe u. ihrer Rohmaterialien (Berlin 1889), S. 34. — Lunge, Industrie des Steinkohlentheers u. Ammoniaks (Braunschweig 1888), S. 316 ff. — Köhler, Carbolsäure u. Carbolsäure-Präparate (Berlin 1891).

[2] An der Existenz dieses von Calvert — Ztschr. Chem. **1865**, 530 — beschriebenen Hydrats ist nach gefl. Privatmittheilung von Dr. F. Raschig (Ludwigshafen a. Rh.) trotz der entgegenstehenden Angaben von Alexejew (Chem. Centralblatt **1881**, 51) nicht zu zweifeln.

[3] Vgl. Ebell, Ber. **17 Ref.**, 69 (1884). — Hager, Pharm. Centralhalle **26**, 7 (1885). — Hankó, Ber. **25 Ref.**, 386 (1892). — C. A. Kohn u. Fryer, Ber. **26 Ref.**, 594 (1893). — Kern, Cöthener Chem.-Ztg. **17**, 707 (1893). — Bach, Ber. **27 Ref.**, 790 (1894).

[4] Vgl.: Hamberg, Ber. **4**, 751 (1871). — Alexejew, Ber. **10**, 410 (1877).

Abwaschen der mit Phenol geätzten Hautparthien mit Alkohol verhütet diese Erscheinungen. Innerlich eingenommen, wirkt Phenol giftig[1]; als Gegenmittel wird Zuckerkalk oder, falls zu vermuthen ist, dass das Phenol schon in den Darm übergegangen ist, Natriumsulfat empfohlen[2], welch' letzteres Mittel durch Ueberführung des Phenols in die ungiftige Phenylschwefelsäure (vgl. S. 374) wirken soll; bei neueren Thierversuchen[3] zeigte dasselbe indess keinen Einfluss auf den Verlauf der Vergiftung, während Natriumsulfit, das freilich an sich giftig ist und daher nur in kleinen Dosen gegeben werden darf, sich als wirksam erwies. Noch in verdünnter wässeriger Lösung ist Phenol für niedere Organismen ein starkes Gift und wirkt daher stark fäulnisswidrig; dieser Eigenschaft verdankt es seine Hauptverwendung als eines der wichtigsten antiseptischen Mittel für die Wundbehandlung; für derartige Zwecke wendet man das Phenol gewöhnlich in Form einer 3-procentigen Lösung (aqua carbolisata) an.

Abgesehen von dieser directen Verwendung bildet das Phenol den Ausgangspunkt zur technischen Darstellung mehrerer wichtiger Präparate: so der Heilmittel Salicylsäure und Phenacetin, des Sprengstoffs Pikrinsäure und einiger Farbstoffe (vgl. Nitrophenole S. 388).

Zum Nachweis des Phenols[4] kann man die violette Färbung benutzen, welche wässerige Lösungen noch in ziemlicher Verdünnung[5] mit Eisenchlorid liefern. Ein weit empfindlicheres Reagens aber ist Bromwasser[6], welches in sehr verdünnten wässerigen Phenol-Lösungen noch einen deutlichen, gelblichweissen flockigen Niederschlag von Tribromphenol $C_6H_2Br_3(OH)$ bezw. Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O$ (vgl. S. 379—380) hervorruft; diese Reaction kann auch zur quantitativen (massanalytischen) Bestimmung[7] des Phenols (vgl. auch S. 365) benutzt werden. Beide Reactionen werden indess in ähnlicher Weise auch von anderen Phenolen gegeben; wenn die Gegenwart anderer Phenole daher nicht ausgeschlossen ist, so bedarf es der Abscheidung in Substanz und Identificirung durch

---

[1] Vgl. Wöhler u. Frerichs, Ann. **65**, 344 (1848).

[2] Vgl. Pharm. Centralhalle **34**, 554 (1893).

[3] Tauber, Archiv f. exp. Path. u. Pharmak. **36**, 197 (1895).

[4] Näheres vgl. in Vortmann's Anleitung zur Analyse organischer Stoffe (Leipzig u. Wien 1891), S. 181. — Vgl. ferner Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse organ. Verbdgn. (Hamburg u. Leipzig **1895**), S. 14.

[5] Vgl. indess Sarauw, Ber. **15**, 46 (1882). — Vgl. auch Almén, Jb. **1878**, 1079. — Salkowski, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 316 (1872).

[6] Landolt, Ber. **4**, 770 (1871).

[7] Koppeschaar, Ztschr. f. analyt. Chem. **15**, 233 (1876). — Degener, J. pr. [2] **17**, 390 (1878). — Seubert, Jb. **1881**, 1203. — Chandelon, Bull. **38**, 69 (1882). — Weinreb u. Bondi, Monatsh. **6**, 506 (1885). — Kleinert, Ztschr. f. analyt. Chem. **23**. 1 (1884). — Toth, ebenda **25**, 160 (1885). — Bader, ebenda **31**, 58 (1891). — Giacosa, Ztschr. f. physiol. Chem. **6**, 43 (1882). — Kossler u. Penny, ebenda **17**, 117 (1892). — Vgl. auch Carré, Compt. rend. **113**, 139 (1891). — Fedeli, Ber. **28** Ref., 1060 (1895). — Frerichs, Chem. Centralbl. **1896 II**, 214. — Fresenius u. Makin, Ztschr. f. analyt. Chem. **35**, 325 (1896).

Schmelzpunkt, Siedepunkt und Darstellung von Derivaten (z. B. Benzoësäurephenylester[1] [Schmelzpunkt 69°]).

Von den **Phenolaten**[2] (vgl. S. 361) sei das Phenolnatrium $C_6H_5-O\cdot Na$, welches für die Salicylsäure-Darstellung (s. dort) wichtig ist, erwähnt; man erhält es in reinem Zustand, wenn man die äquivalenten Mengen Natrium und Phenol in absolutem Alkohol löst, und den Alkohol im trockenen Wasserstoffstrom bei 130° verjagt, als weisse, harte, krystallinische, zerfliessliche Masse. — Auch mit Anilin, Diamid etc. tritt das Phenol zu Verbindungen zusammen, die man als Phenolate (z. B. $C_6H_5-O\cdot NH_2\cdot C_6H_5$) ansehen kann.

Der **Phenolmethyläther**[3] $C_6H_5-O\cdot CH_3$ (vgl. S. 362) wird gewöhnlich wegen seiner constitutionellen Beziehungen zu Bestandtheilen des Anisöls „**Anisol**" genannt; er stellt eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt bei −37·8°, siedet bei 154·3° und besitzt bei 22° das specifische Gewicht 0·990. — **Phenoläthyläther**[4] $C_6H_5-O\cdot C_2H_5$ — gewöhnlich **Phenetol** genannt — siedet bei 170·3° und besitzt bei 16° das specifische Gewicht 0·969.

Diphenyläther[5] $C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_5$ (vgl. S. 363) entsteht in ziemlich reichlicher Menge bei der trockenen Destillation von Aluminiumphenylat $Al(O\cdot C_6H_5)_3$, ferner (neben Oxydiphenyl), wenn man eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit Phenol ausschüttelt und die so erhaltene Lösung des Diazobenzols in Phenol (vgl. S. 283) durch gelindes Erwärmen zersetzt:

$$C_6H_5-N_2\cdot OH + C_6H_5-OH = C_6H_5-N_2-O\cdot C_6H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_5-O\cdot C_6H_5 + N_2 + H_2O.$$

Er bildet schmale Tafeln oder Prismen, schmilzt bei +28°, siedet bei 252—253°, riecht geraniumartig und wird von Jodwasserstoff bei 250° nicht verändert.

---

[1] Vgl. Béhal u. Choay, Compt. rend. **118**, 1211 (1894).

[2] Vgl.: Romei, Bull. **11**, 120 (1869). — Hartmann, J. pr. [2] **16**, 36 (1877). — Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **39**, 9 (1881); **41**, 5 (1882). — Hübner, Ann. **210**, 342 (1881). — v. Niederhäusern, Ber. **15**, 1119 (1882). — Dyson, Journ. Soc. **43**, 466 (1883). — Dale u. Schorlemmer, Ann. **217**, 388 (1883). — Mylius, Ber. **19**, 1002 Anm. (1886). — Riehm, Ber. **24 Ref.**, 103 (1891). — Curtius u. Thun, J. pr. [2] **44**, 190 (1891). — de Forcrand, Compt. rend. **116**, 192 (1893). Ann. ch. [6] **30**, 59 (1893). — Desesquelle, Bull. [3] **11**, 266 (1894).

[3] Cahours, Ann. **41**, 69 (1842); **48**, 65 (1843); **52**, 330 (1844); **74**, 298 (1850); **78**, 225 (1851). — Graebe, Ann. **139**, 149 (1866); **152**, 66 (1869). — R. Schiff, Ann. **220**, 105 (1882). — Vincent, Bull. **40**, 106 (1883). — Auer, Ber. **17**, 672 (1884). — Pinette, Ann. **243**, 34 (1886). — Hugounencq, Bull. [3] **2**, 603 (1889). — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 182 (1893). — Krafft u. Roos, Ber. **27 Ref.**, 956 (1894). — v. Schneider, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 158 (1896).

[4] Baly, Ann. **70**, 269 (1848). — Cahours, Ann. **74**, 314 (1850); **78**, 225 (1851). — Schiff, Ann. **220**, 105 (1882). — Kolbe, J. pr. [2] **27**, 424 (1883). — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 182 (1893); **14**, 185 (1895). — Pinette, Ann. **243**, 35 (1886).

[5] List u. Limpricht, Ann. **90**, 209 (1854). — Hofmeister, Ann. **159**, 191 (1871). — Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **41**, 5 (1882). — Klepl, J. pr. [2] **28**, 201 (1883). — R. Richter, J. pr. [2] **28**, 306 (1883). — Merz, Weith u. Juralta, Ber. **14**, 187 (1881). — v. Niederhäusern, Ber. **15**, 1124 (1882). — R. Hirsch, Ber. **23**, 3709 (1890); **24 Ref.**, 845 (1891). — Graebe u. Ullmann, Ber. **29**, 1877 (1896). — Jeitteles, Monatsh. **17**, 67 (1896).

Unter den Säureestern des Phenols ist die **Phenylschwefelsäure**[1] $C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ (vgl. S. 363, 372) ihrer physiologischen Bedeutung wegen hervorzuheben. Nach den Untersuchungen von BAUMANN wird nämlich innerlich eingenommenes Phenol vom Thierkörper als phenylschwefelsaures Alkali ausgeschieden. Auch finden sich geringe Mengen Phenol (stets begleitet von erheblicheren Mengen p-Kresol, vgl. S. 376) im normalen Harn[2] von Menschen und Hunden, und zwar in der Form von Phenylschwefelsäure. Das Phenol, welches mit Schwefelsäure gepaart austritt, entstammt wahrscheinlich grösstentheils einer weiteren Zersetzung des durch Eiweiss-Spaltung entstandenen Tyrosins[3] (vgl. dort) im Darme. Phenylschwefelsaures Kalium $C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OK$ krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, löst sich in 7 Thln. Wasser von 15° und wird in saurer Lösung sehr rasch in Phenol und Kaliumbisulfat gespalten:

$$C_6H_5{-}O{-}SO_2\cdot OK + H_2O = C_6H_5{-}OH + OH\cdot SO_2\cdot OK,$$

während es gegen Alkalien sehr beständig ist. Die freie Phenylschwefelsäure hält sich sowohl in wässeriger wie in alkoholischer Lösung nur kurze Zeit.

Phenylkohlensaures Natrium[4] $C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot Na$ (vgl. S. 364) ist ein Pulver, das sich mit Wasser sofort nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5\cdot O\cdot CO_2Na + H_2O = C_6H_5\cdot OH + C_6H_5\cdot ONa + CO_2 + NaHCO_3$$

zersetzt.

Phenylacetat[5] $C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. S. 364) ist flüssig und siedet bei 193°.

Auch die sich an das Phenol unmittelbar anschliessenden drei isomeren **Kresole** (*Methyl-oxy-benzene,* Hydroxytoluole, Constanten vgl. in der Tabelle Nr. 55 auf S. 368):

CH_3 / OH (ortho) CH_3 / OH (meta) CH_3 / OH (para)

sind von praktischer Bedeutung. Alle drei sind im Steinkohlentheer in relativ beträchtlicher Menge (vgl. S. 93) enthalten, ohne dass eines der Isomeren gerade in erheblich grösserem Betrage als die anderen zu-

[1] BAUMANN, Ber. **9**, 55, 1715 (1876); **11**, 1907 (1878). Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 335 (1878). — SALKOWSKI, Ber. **9**, 1595 (1876).

[2] Vgl. STÄDELER, Ann. **77**, 17 (1851).

[3] Vgl. BAUMANN, Ber. **12**, 1453 (1879). Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 250 (1879).

[4] HENTSCHEL, J. pr. [2] **27**, 41 (1882). — R. SCHMITT, J. pr. [2] **31**, 405 (1885).

[5] CAHOURS, Ann. **92**, 316 (1854). — SCRUGHAM, ebenda 318. — BROUGHTON, Ann. Suppl. **4**, 120 (1865). — KEKULÉ, Ztschr. Chem. **1867**, 196. — GUARESCHI, Ann. **171**, 142 (1873). — SCHIAPARELLI, Gazz. chim. **11**, 69 (1881). — SEELIG, J. pr. [2] **39**, 174 (1889). — KREYSLER, Ber. **18**, 1716 (1885). — MICHAEL, Ber. **19**, 845 (1886). — HENRIQUES, Ztschr. f. angew. Chem. **1896**, 224.

gegen wäre[1]. Im Braunkohlentheer[2] bilden die Kresole von der Gesammtmenge der Phenole einen noch viel erheblicheren Bruchtheil, als im Steinkohlentheer; hauptsächlich findet sich hier das m-Kresol, in geringerer Menge das p-Kresol, gar nicht oder nur in unbedeutender Menge das o-Kresol.

In den Steinkohlentheer-Destillationen fällt bei der Darstellung des Phenols ein Gemisch der drei Kresole als dunkel gefärbte ölige Flüssigkeit ab. Dieses Gemisch kommt heute gewöhnlich destillirt als nur schwach gefärbte Flüssigkeit unter der Bezeichnung „90—100-procentige rohe Carbolsäure“ in den Handel und bildet die Grundlage einiger häufig gebrauchter Mittel zur Desinfection[3] von Aborten, Latrinen, Fussböden etc. Um es für solche Zwecke in Form einer wässerigen Lösung anwenden zu können, benutzt man bei manchen dieser Präparate (Liquor Cresoli saponatus, Sapocarbol, Lysol, Kresol-Raschig, Solveol) den Umstand, dass sich die Kresole sehr leicht in Seifenlösungen oder Lösungen gewisser anderer Salze auflösen. Allein auch die Löslichkeit der Kresole in Wasser selbst genügt — umsomehr als sie dem Phenol an antiseptischer Wirkung überlegen sind — schon zur Herstellung von Lösungen grosser Desinfectionskraft. Das gewöhnliche Kresolgemisch des Handels enthält etwas Naphtalin und löst sich daher nicht ganz klar in Wasser; als Trikresol kommt ein klar in Wasser lösliches Präparat in den Handel, welches durch Lösen des gewöhnlichen Kresolgemisches in verdünnter Lauge, Abfiltriren des Naphtalins und Wiederausfällen der Kresole naphtalinfrei gemacht ist.

Eine Trennung des Steinkohlentheer-Kresolgemisches in die Isomeren findet im gewöhnlichen Betrieb der Theerdestillationen nicht statt; doch wird zuweilen aus dem Gemisch das Ortho-Kresol fabrikmässig in reinem Zustand isolirt; es dient zur Darstellung von Ortho-Kresotinsäure.

Zur Reindarstellung von o- und p-Kresol geht man zweckmässig von den entsprechenden Toluidinen aus[4], deren Amidgruppe man vermittelst der Diazoreaction gegen die Hydroxylgruppe auswechselt (vgl. S. 289—290 die Vorschrift für o-Kresol). Zur Gewinnung von m-Kresol benutzte man bislang die Zerlegung des Thymols beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd[5] (vgl. S. 367, 377):

$$(CH_3)(OH)C_6H_3\cdot C_3H_7 = C_3H_6 + (CH_3)(OH)C_6H_4;$$

---

[1] Vgl. K. E. Schulze, Ber. **20**, 410 (1887).

[2] Vgl. v. Boyen, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 675.

[3] Vgl.: Pfrenger, Arch. f. Pharm. **228**, 701 (1890). — Engler u. Dieckhoff, Arch. f. Pharm. **230**, 561 (1892); **232**, 351 (1894). — Schenkel, Ztschr. f. angew. Chem. **1891**, 639. — Noerdlinger, ebenda, **1894**, 166. — Schürmayer, Chem. Centralbl. **1896 I**, 761. — Schütz, ebenda, **1896 II**, 125.

[4] Ihle, J. pr. [2] **14**, 447 (1876).

[5] Southworth, Ann. **168**, 268 (1873). — Städel u. Kolb, Ann. **259**, 209 (1890).

nach einem neueren Verfahren kann man es durch Erhitzen einer Naphtalintrisulfosäure mit Aetzalkalien darstellen[1].

Von physiologischem Interesse ist das Vorkommen von Ortho- und Para-Kresol — vorwiegend Para-Kresol — als Kresylschwefelsäuren (vgl. S. 374) im Harn[2] und die Bildung des p-Kresols bei der Fäulniss[3] von Eiweisskörpern bezw. Spaltungsprodukten derselben, wie Tyrosin, Hydroparacumarsäure, p-Oxyphenylessigsäure. Die Phenole des Pferdeharns bestehen bis zu 85 % aus Para-Kresol; die erste Beobachtung des Para-Kresols erfolgte bei einer Untersuchung des Kuhharns durch STAEDELER[4].

Unter den höheren Homologen des Phenols sind zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{13} \cdot OH$ — **Carvacrol** und **Thymol** — von besonderem Interesse, da sie in manchen ätherischen Oelen natürlich gebildet vorkommen[5] und durch ihre Constitution in naher Beziehung zu den natürlichen Terpenen und Campherarten stehen. Beide leiten sich vom Paracymol (vgl. S. 110) ab; es geht dies daraus hervor, dass sie künstlich aus Cymol bezw. Derivaten desselben gewonnen[6] werden (z. B. Carvacrol durch die Kalischmelze aus Cymolsulfosäure), andererseits auch in Cymol übergeführt[7] werden können (z. B. Thymol durch Erhitzen mit Schwefelphosphor). Da vom Cymol sich nur zwei isomere Phenole ableiten können:

I. CH_3 / —OH / $CH_3—CH—CH_3$

II. CH_3 / —OH / $CH_3—CH—CH_3$,

so handelt es sich darum, diese beiden Formeln auf Thymol und Carvacrol zu vertheilen. Die Formel I kommt dem Carvacrol zu, da es beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter Abspaltung von Propylen

[1] KALLE u. Co., D. R. Pat. Nr. 81 484, vgl. Ber. **28 Ref.**, 694 (1895).

[2] BAUMANN, Ber. **9**, 1389 (1876). Ztschr. f. physiol. Chem. **6**, 183 (1882). — BRIEGER, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 204 (1880).

[3] ODERMATT, J. pr. [2] **18**, 249 (1878). — BAUMANN u. BRIEGER, Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 149 (1879). — WEYL, ebenda 312. — BAUMANN, ebenda **4**, 312 (1880).

[4] STÄDELER, Ann. **77**, 17 (1851).

[5] Vgl.: ARPPE, Ann. **58**, 41 (1846). — DOVERI, Ann. **64**, 374 (1848). — STENHOUSE, Ann. **98**, 309 (1855). — HAINES, Jb. **1856**, 622. — LALLEMAND, Ann. ch. [3] **49**, 148 (1857). — H. MÜLLER, Ber. **2**, 130 (1869). — JAHNS, Jb. **1879**, 942. Ber. **15**, 816 (1882). — HALLER, Compt. rend. **94**, 132 (1882). — FEBVE, ebenda **92**, 1290 (1881). — GILDEMEISTER, Arch. f. Pharm. **233**, 188 (1895).

[6] KEKULÉ u. POTT, Ber. **2**, 121 (1869). — H. MÜLLER, ebenda 130. — O. JACOBSEN, Ber. **11**, 1060 (1878). — O. WIDMAN, Ber. **15**, 166 (1882).

[7] CARSTANJEN, J. pr. [2] **3**, 63 (1871). — FITTICA, Ann. **172**, 305 (1874).

(vgl. S. 367) Ortho-Kresol liefert[1]; das Thymol[2] dagegen liefert in derselben Reaction Meta-Kresol (vgl. S. 375) und besitzt daher die Formel II.

Das **Carvacrol** (Isopropyl-Orthokresol, *Methyl-1-Methoäthyl-4-Oxy-2-benzen*) wird am besten aus dem Origanumöl (im Handel unter dem Namen „Spanisch-Hopfenöl" oder „Cretisch-Dostenöl"), welches bis zu 80% Carvacrol enthält, dargestellt oder durch Umwandlung des im Kümmelöl als Hauptbestandtheil sich findenden Carvons[3] (früher Carvol genannt) gewonnen. Das Carvon (Näheres vgl. dort) ist nämlich ein mit dem Carvacrol isomerer, ketonartiger Körper, der zu den Abkömmlingen hydrirter Benzolkohlenwasserstoffe gehört und durch einen Bindungswechsel — vielleicht auch unter gleichzeitiger Verschiebung von Doppelbindungen — leicht in das Carvacrol übergeht; diese Umwandlung wird bei dem Vergleich der beiden Formeln:

```
          CH3                        CH3
                                      |
           C                          C
        //   \                     //   \
      CH      CO                 CH      C—OH
      |       |                  |       ||
      CH      CH2                CH      CH
        \\   /                     \\   /
           C                          C          ,
           |                          |
     CH3—C—CH3                  CH3—C—CH3
       Carvon                     Carvacrol
```

bei denen für das Carvon übrigens die Stellung der Doppelbindungen willkürlich angenommen ist, leicht verständlich (vgl. S. 84); sie erfolgt z. B. durch Erhitzen mit Kalihydrat, Phosphorsäure oder Phosphoroxychlorid, ferner durch Erhitzen des Carvon-chlorhydrats mit etwas Chlorzink. Carvacrol wird auch aus Campher[4] durch gewisse Umwandlungsprocesse — z. B. beim Erhitzen mit Jod — gebildet. Es stellt ein dickflüssiges Oel dar und wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung auf Zusatz von ein wenig Wasser[5] grün gefärbt; Constanten vgl. S. 369.

Thymol (Isopropyl-Metakresol, *Methyl-1-Methoäthyl-4-Oxy-3-benzen*, Thymiancampher) wird fabrikmässig aus dem Ajowanöl (ätherisches Oel der Früchte von Ptychotis Ajowan) durch Ausschütteln mit Natronlauge etc. gewonnen. Es bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle, riecht nach Thymian, löst sich in 1100 Thln. Wasser und ist mit Wasser-

[1] Kekulé, Ber. **7**, 1006 (1874).

[2] Engelhardt u. Latschinoff, Ztschr. Chem. **1869**, 616. — Vgl. auch Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **41**, 11 (1882).

[3] Schweitzer, J. pr. **24**, 257 (1841). — Völckel, Ann. **85**, 249 (1853). — Kekulé u. Fleischer, Ber. **6**, 1087 (1873). — Kreysler, Ber. **18**, 1703 (1885). — Lustig, Ber. **19**, 11 (1886). — Reychler, Bull. [3] **7**, 31 (1892). Ber. **26 Ref.**, 29 (1893).

[4] Kekulé u. Fleischer, Ber. **6**, 935 (1873). — R. Schiff, Ber. **13**, 1408 (1880). — Etard, Compt. rend **116**, 1136 (1893).

[5] Vgl. Reychler, Bull. [3] **7**, 33 (1892).

dämpfen leicht flüchtig; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und von Bromwasser nur milchig getrübt; Constanten vgl. S. 369. Das Thymol wird als antiseptisches Mittel benutzt und kann, da es wenig giftig ist, im Gegensatz zum gewöhnlichen Phenol auch innerlich angewendet werden.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Substitutionsprodukte der einwerthigen Phenole.

(Halogenderivate, Phenolsulfosäuren, Nitrophenole, Amidophenole, Azoxyphenole. Azophenole, Hydrazophenole, Diazophenole, Hydrazinphenole.)

Eine tabellarische Uebersicht über Substitutionsprodukte des gewöhnlichen Phenols vgl. in der Tabelle Nr. 56 auf S. 382—383.

A. Halogenderivate der Phenole.

Die Phenole sind der directen Halogenirung äusserst leicht zugänglich; so geht das gewöhnliche Phenol z. B. schon durch Behandlung mit Bromwasser in der Kälte in Tribromphenol $C_6H_2Br_3(OH)$ über. Zur Chlorirung bedient man sich zuweilen des Sulfurylchlorids[1,2]. Die Jodirung kann man durch Einwirkung von Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd[3] auf die alkoholische Phenollösung, durch Einwirkung von Jod auf trockenes, in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Natriumphenolat[4] oder auf die ammoniakalische wässerig-alkoholische[5] oder auf die wässerig-alkalische[6] Lösung der Phenole bewirken.

Die Halogenatome besetzen bei ihrem Eintritt diejenigen Stellen, welche zur Hydroxylgruppe ortho- oder para-ständig sind[2] (2.4.6, wenn OH in 1). Aehnlich wie bei der Halogenirung der Amine (vgl. S. 208—209) ist in der Regel nach Besetzung dieser Stellen die Einwirkung der Halogene unter milden Reactionsbedingungen, soweit sie in einer einfachen Substitution besteht (vgl. über die weitere Wirkung S. 379—380), beendigt[7]. Während Phenol $C_6H_5(OH)$ und m-Kresol $C_6H_4(CH_3)(OH)$ demgemäss bei der Bromirung in kalter wässeriger Lösung drei Bromatome

---

[1] Vgl.: Dubois, Ztschr. Chem. **1866**, 705. — Ling, Journ. Soc. **61**, 560 (1892). — Peratoner u. Finocchiaro, Ber. **27 Ref.**, 398 (1894).

[2] Vgl. Gordon, Ber. **25 Ref.**, 747 (1892).

[3] Hlasiwetz u. Weselsky, Ber. **2**, 523 (1869).

[4] Schall, Ber. **16**, 1897 (1883). — Schall u. Dralle, Ber. **17**, 2528 (1884).

[5] Willgerodt u. Kornblum, J. pr. [2] **37**, 446 (1888); **39**, 289 (1889).

[6] Messinger u. Vortmann, Ber. **22**, 2312 (1889). — Carswell, Ber. **27 Ref.**, 81 (1894).

[7] Vgl. Zincke, Ann. **261**, 245, 247 (1890).

aufnehmen, erreicht beim o- und p-Kresol die Substitution unter den gleichen Bedingungen schon nach Einführung zweier Bromatome ihr Ende[1]. — Das Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ dagegen — der einfachste Vertreter der Phenoläther — lässt sich durch Einleiten von Chlor bei 60° in Gegenwart von Jod (vgl. S. 115) bis zum Tetrachlor- bezw. Pentachlor-Anisol $C_6HCl_4(O \cdot CH_3)$ und $C_6Cl_5 \cdot O \cdot CH_3$ chloriren[2].

Halogenderivate der Phenole gewinnt man ferner aus den entsprechenden Derivaten der Amine, indem man vermittelst der Diazoreaction die Amidgruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht (vgl. S. 289), — ein Verfahren, welches namentlich zur Gewinnung der niederen Halogenirungsstufen zuweilen der directen Halogenirung der Phenole vorzuziehen ist. — Aus halogenirten Oxysäuren kann man durch Destillation mit Kalk in Folge von Abspaltung der Carboxylgruppe halogenirte Phenole[3] erhalten, z. B.:

$$C_6Cl_4(OH)(CO_2H) \longrightarrow C_6Cl_4H(OH).$$

Die Halogen-Substitutionsderivate der Phenole sind farblose krystallinische Verbindungen, zuweilen von sehr unangenehmem Geruch. Sie besitzen stärker saure Eigenschaften, als die nicht halogenirten Phenole; so löst sich Pentachlorphenol, wenn auch langsam, schon in kalter Soda- oder Potasche-Lösung[4]. Beim Schmelzen mit Kali lässt sich ihr Halogenatom gegen Hydroxyl austauschen — eine Reaction[5], bei welcher indess häufig Umlagerung erfolgt (vgl. S. 72, 134); so liefert das Parachlor- und Parabrom-Phenol nicht nur Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ (1.4), sondern auch reichliche Mengen von Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ (1.3); bei den Jodphenolen, welche von schmelzendem Kali leichter angegriffen werden, verläuft die Reaction in der Regel normaler.

Von grossem Interesse sind die Veränderungen, welche die weitere Einwirkung von Chlor und Brom bei solchen Halogenderivaten der Phenole hervorruft, die einer directen Substitution durch Halogen (vgl. oben) nicht mehr zugänglich sind[6]. So erhält man z. B. durch Chlorirung bezw. Bromirung von 2.4.6-Trichlor- bezw. Tribrom-Phenol Produkte,

---

[1] Vgl. Vaubel, J. pr. [2] **48**, 75 (1893). [2] Hugounenq, Bull. [3] **2**, 273 (1889).
[3] Vgl. z. B. Zincke, Ann. **261**, 246 (1890). — Hecht, Ber. **23 Ref.**, 661 (1890).
[4] Merz u. Weith, Ber. **5**, 459 (1872).
[5] Vgl.: Faust, Ber. **6**, 1022 (1873). — Petersen u. Baehr-Predari, ebenda 1399. — Faust u. Müller, Ann. **173**, 305 (1874). — Nölting u. Wrzesinski, Ber. **8**, 820 (1875). — Fittig u. Mager, Ber. **7**, 1177 (1874); **8**, 363 (1875). — Nölting, Ber. **9**, 1794 (1876). — Blau, Monatsh. **7**, 632 (1886). — Nölting u. Stricker, Ber. **20**, 3018 (1887). — G. N. Neumann, Ann. **241**, 71 (1887).
[6] Vgl.: Benedikt, Ann. **199**, 128 (1879). Jb. **1880**, 642. Monatsh. **4**, 231 (1883). — Benedikt u. Schmidt, Monatsh. **4**, 606 (1883). — Werner, Bull. **43**, 372 (1885). — Zincke, Ber. **27**, 537 (1894); **28**, 3121 (1895). — Vgl. auch Hugounenq, Compt. rend. **109**, 309 (1889). — Barral, Bull. [3] **11**, 557 (1894); **13**, 423, 490 (1895). — Auwers (mit Marwedel, Avery, Hof, Senter u. v. Campenhausen), Ber. **28**, 2888, 2902, 2910 (1895); **29**, 1095, 1110, 1120, 1129 (1896).

welche ihrer Zusammensetzung nach zwar einfach als Tetrasubstitutionsprodukte aufgefasst werden könnten:

$$C_6Cl_3H_3O + Cl_2 = C_6Cl_4H_2O + HCl;$$

nach den Untersuchungen von ZINCKE aber gehören diese Verbindungen der hydroaromatischen Gruppe an und sind durch einen Bindungswechsel, der das ursprüngliche Hydroxyl-Sauerstoffatom in einen Carbonylsauerstoff verwandelt (vgl. S. 84, 377, 415, 425—427), entstanden:

```
        OH
        |
        C                        CO                          CO
      //  \                    /    \                      /    \
 Cl—C      C—Cl           Cl₂C      C—Cl            Cl—C        C—Cl
    |      ||      ——→       |      ||      oder       ||        |
 H—C       C—H             H—C      C—H             H—C         C—H
     \\   /                  \\   /                     \      /
        C                       C                        CCl₂
        |                       |
        Cl                      Cl
```

Das Pentachlorphenol, welches durch Chloriren von 3.5-Dichlorphenol oder aus Hexachlorbenzol (vgl. S. 114) gewonnen werden kann, liefert bei der Einwirkung von Chlor in Eisessiglösung ein Octachlorcyclohexenon:

```
        OH
        |
        C                        CO                          CO
      //  \                    /    \                      /    \
 Cl—C      C—Cl           Cl₂C      CCl₂            Cl₂C        C—Cl
    |      ||      ——→       |       |      oder       |         ||
 Cl—C      C—Cl           Cl—C      CCl₂            Cl₂C        C—Cl
     \\   /                  \\   /                     \      /
        C                       C                        CCl₂
        |                       |
        Cl                      Cl
```

Näheres über die so entstehenden Verbindungen vgl. in Gruppe C des zweiten Buchs. Ueber weitere Veränderungen dieser halogenreichen Verbindungen vgl. auch S. 27, 32 ff.

Durch Einwirkung von Jod-Jodkaliumlösung (im Ueberschuss) auf alkalische Phenollösungen[1] erhält man gefärbte, flockige Niederschläge; die so entstehenden Verbindungen sind vielleicht gleichfalls als Verbindungen der hydroaromatischen Gruppe anzusehen. Da sie leicht Jod abgeben, so können sie pharmaceutische Verwendung als Ersatz für Jodoform finden, vor welchem sie den Vorzug der Geruchlosigkeit besitzen. Gebraucht werden namentlich die Substanzen, welche aus Thymol und aus Isobutyl-o-kresol entstehen; erstere wird als Derivat des Dithymols angesehen und „Aristol" genannt, letztere hat den Namen „Europhen" erhalten.

---

[1] MESSINGER u. VORTMANN, Ber. **22**, 2312 (1889). — CARSWELL, Ber. **27 Ref.**, 81 (1894). — Pharm. Centralhalle **1890**, 57, 534; **1891**, 432; **1892**, 168; **1894**, 254; **1895**, 510. — URBAN, Chem. Centralbl. **1896 I**, 1231. — Die Patentliteratur vgl. in FRIEDLÄNDER's Fortschritten der Theerfarben-Fabrikation II (Berlin 1891), S. 505—509; III (Berlin 1896), S. 869—876.

Ueber die einzelnen Halogenderivate des gewöhnlichen Phenols vgl. die Tabelle Nr. 56 auf S. 382.

Citate zu der Tabelle Nr. 56 auf S. 382—383. [1] FAUST u. MÜLLER, Ann. 173, 303 (1874). — [2] VARNHOLT, J. pr. [2] **36**, 16 (1887). — [3] BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. **176**, 27 (1875). — [4] KRAMERS, Ann. **173**, 331 (1874). — [5] SCHMITT, Ber. **1**, 68 (1868). — [6] UHLEMANN, Ber. **11**, 1161 (1878). — [7] DUBOIS, Ztschr. Chem. **1866**, 705; **1867**, 205. — [8] PETERSEN u. BAEHR-PREDARI, Ann. **157**, 123 (1871). — [9] ERDMANN u. LAURENT, Ann. **48**, 309 (1843). — [10] KÖRNER, Ztschr. Chem. **1868**, 322. — [11] SCHÜTZENBERGER, Bull. [2] **4**, 103 (1865). — [12] BENEDIKT u. SCHMIDT, Monatsh. **4**, 606 (1883). — [13] WEBER u. WOLFF, Ber. **18**, 335 (1885). — [14] MERZ u. WEITH, Ber. **5**, 458 (1872). — [15] RUOFF, Ber. **9**, 1495 (1876). — [16] HÜBNER u. BRENKEN, Ber. **6**, 171 (1873). — [17] FITTIG u. MAGER, Ber. **7**, 1177 (1874); **8**, 362 (1875). — [18] WURSTER u. NÖLTING, Ber. **7**, 905 (1874). — [19] KÖRNER, Ann. **137**, 197 (1866). — [20] CAHOURS, Ann. **52**, 337 (1844). — [21] HAND, Ann. **234**, 129 (1886); **256**, 264 (1889). — [22] PERATONER, Gazz. chim. **16**, 402 (1886). — [23] LAURENT, Ann. **43**, 212 ff. (1842). — [24] SINTENIS, Ann. **161**, 340 (1871). — [25] PURGOTTI, Gazz. chim. **16**, 526 (1886). — [26] POST, Ann. **205**, 66 (1880). — [27] DE VARDA, Ber. **27 Ref.**, 126 (1894). — [28] LAUTEMANN, Ann. **120**, 315 (1861). — [29] NÖLTING u. WRZESINSKI, Ber. **8**, 820 (1875). — [30] G. S. NEUMANN, Ann. **241**, 66 (1887). — [31] NÖLTING u. STRICKER, Ber. **20**, 3018 (1887). — [32] SCHALL, ebenda, 3362. — [33] WILLGERODT, Ber. **25**, 3495 (1892). — [34] GRIESS, Ztschr. Chem. **1865**, 427. — [35] SCHÜTZENBERGER u. SENGENWALD, Compt. rend. **54**, 199 (1862). — [36] LOBANOFF, Ber. **6**, 1251 (1873). — [37] WALLACH u. HEUSLER, Ann. **243**, 228 (1888). — [38] BENEDIKT, Jb. **1880**, 643. — [39] BLAU, Monatsh. **7**, 629 (1886). — [40] WERNER, Ann. ch. [6] **3**, 567 (1884). — [41] BADER, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 294 (1890). — [42] A. W. HOFMANN, Ann. **103**, 347 (1857). — [43] FRITZSCHE, Ann. **110**, 150 (1859). — [44] MILLS, Philosophical Magazine [5] **14**, 27 (1882). — [45] OSTWALD, J. pr. [2] **32**, 353 (1885). — [46] SCHIFF, Ann. **223**, 263 (1884). — [47] MERZ u. RIS, Ber. **19**, 1749 (1886). — [48] SCHALL, Ber. **16**, 1901 (1883). — [49] ENGELHARD u. LATSCHINOFF, Ztschr. Chem. **1870**, 229. — [50] WALKER u. ZINKE, Ber. **5**, 116 (1872). — [51] NÖLTING u. WILD, Ber. **18**, 1338 (1885). — [52] NATANSON, Ber. **13**, 415 (1880). — [53] FITTICA, ebenda, 711. — [54] WESELSKY, Ber. **8**, 99 (1875). — [55] POST u. MEHRTENS, Ber. **8**, 1549 (1875). — [56] LAUBENHEIMER, Ber. **9**, 1828 (1876). — [57] FISCHER u. TROST, Ber. **26**, 3084 (1893). — [58] G. NEUMANN, Ber. **18**, 3320 (1885). — [59] FITTIG, Ber. **7**, 179 (1874). — [60] BANTLIN, Ber. **11**, 2099 (1878). — [61] HENRIQUES, Ann. **215**, 324 (1882). — [62] SALKOWSKI, Ann. **174**, 277 (1874). — [63] KOLLREPP, Ann. **234**, 2 (1886). — [64] WAGNER, Ber. **7**, 77 (1874). — [65] BRUNCK, Ztschr. Chem. **1867**, 204. — [66] WILLGERODT u. FERKO, J. pr. [2] **33**, 153 (1886). — [67] MÜHLHÄUSER, Ann. **207**, 237 (1880). — [68] LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. **9**, 190, 197, 212 (1890). — [69] SKRAUP, Monatsh. **6**, 761 (1885). — [70] WILLGERODT, Ber. **14**, 2632 (1881); **15**, 1002 (1882). — [71] GROLL, J. pr. [2] **12**, 207 (1875). — [72] FÖRSTER, J. pr. [2] **21**, 343 (1880). — [73] ANDREAE, J. pr. [2] **21**, 331, 333 (1880). — [74] GRIESS, Ann. **113**, 205, 208 (1860). — [75] SACHSSE, Ann. **188**, 145 (1877). — [76] KOLBE, Ann. **147**, 67 (1867). — [77] GRUNER, Ztschr. Chem. **1868**, 212. — [78] LOBRY DE BRUYN, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 784 (1892). — [79] HÜBNER u. SCHNEIDER, Ann. **167**, 92 (1872). — [80] WILLGERODT, Ber. **9**, 979 (1876). — [81] HEPP, Ann. **215**, 352 (1882). — [82] WALTER, Ann. ch. [1] **29**, 301 (1799). — [83] CHEVREUL, Ann. ch. [1] **72**, 113 (1809). — [84] LIEBIG, Pogg. **13**, 191 (1828); **14**, 466 (1828). Ann. ch. [2] **37**, 286 (1828). Ann. **9**, 82 Anm. (1834). — [85] DUMAS, Ann. **9**, 80 (1834); **39**, 350 (1841). — [86] PIRIA, Ann. **56**, 63 (1845). — [87] DELANDE, Ann. **45**, 337 (1843). — [88] SCHUNCK, Ann. **39**, 6 (1841); **65**, 234 (1848). — [89] STENHOUSE, Ann. **57**, 88 (1846); **66**, 241 (1848). — [90] LEA, Jb. **1858**, 414; **1861**, 635, 637. — [91] WITTSTEIN, Jb. **1875**, 427. — [92] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 77, 82 (1887). — [93] MARCHAND, J. pr. **44**, 91 (1848). Ann. **48**, 336 (1843); **52**, 345 (1844). — [94] MÜLLER, Ztschr. Chem. **1865**,

Tabelle Nr. 56.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelzpunkt	Siedepunkt
$C_6H_4Cl \cdot OH$	Ortho-Chlorphenol [1—5.41.177.180.187]	*Oxy-1-chlor-2-benzen*	+ 7°	175—176°
„	Meta- „ [2.3.6]	„ *-1-* „ *-3-* „	28·5°	212°
„	Para- „ [2.3.5.7.8.41.177.187]	„ *-1-* „ *-4-* „	37°	217°
$C_6Cl_5 \cdot OH$	Pentachlorphenol [9.11—15]	„ *-pentachlor-benzen*	187°	—
$C_6H_4Br \cdot OH$	Ortho-Bromphenol [16.17.179.180]	„ *-1-brom-2-benzen*	flüssig	194—195°
„	Meta- „ [17.18]	„ *-1-* „ *-3-* „	+32—33°	236°
„	Para- „ [16.17.19—21.39.40]	„ *-1-* „ *-4-* „	64°	238°
$C_6H_3Br_2 \cdot OH$	Dibromphenol [19.20.22.40]	„ *-1-dibrom-2.4-benzen*	40°	238—239°
$C_6H_2Br_3 \cdot OH$	Tribromphenol [9.12.19.20.23—27.40.189.197]	„ *-1-tribrom-2.4.6-benzen*	92°	—
$C_6Br_5 \cdot OH$	Pentabromphenol [19.38]	„ *-pentabrom-benzen*	225°	—
$C_6H_4J \cdot OH$	Ortho-Jodphenol [10.28—33]	„ *-1-jod-2-benzen*	43°	187° (100 mm)
„	Meta- „ [10.31]	„ *-1-* „ *-3-* „	40°	—
„	Para- „ [10.19.29—31.34—36]	„ *-1-* „ *-4-* „	92°	—
$C_6H_4Fl \cdot OH$	Para-Fluorphenol [37]	„ *-1-fluor-4-benzen*	fest	186—188°
$C_6H_4(NO_2) \cdot OH$	Ortho-Nitrophenol [41—58.179.187.188]	*Nitro-1-oxy-2-benzen*	+45°	214°
„	Meta- „ [41.45.55.59—61.145.176.188]	„ *-1-* „ *-3-* „	96°	194° (70 mm)
„	Para- „ [10.41.43—55.62—64.142.179.181.187]	„ *-1-* „ *-4-* „	114°	—
$C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$	Ortho-Nitroanisol [62.65—68]	„ *-1-methoxy-2-benzen*	9°	265°
„	Para- „ [62.65.66.68—70]	„ *-1-* „ *-4-* „	54°	260°
$C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$	Ortho-Nitrophenetol [66.68.71—72]	„ *-1-äthoxy-2-benzen*	flüssig	268°
„	Para- „ [43.66.68.70.73]	„ *-1-* „ *-4-* „	+60°	283°
$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$	Dinitrophenol [10.28.41.44.45.49.55.68.74—81.140.143.190.191]	*Dinitro-1.3-oxy-4-benzen*	113°	—
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	Pikrinsäure [10.28.41.44.45.81—97.140.141.189.199.200]	*Trinitro-1.3.5-oxy-2-benzen*	122·5°	—

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelz-punkt	Siede-punkt
$C_6H_4(NH_2)\cdot OH$	Ortho-Amidophenol [42.98.99.144.196]	*Amino-1-oxy-2-benzen*	170°	—
"	Meta- " [60.100—102.144.193—195]	" *-1'* " *-3-* "	123°	—
"	Para- " [98.103—110.125.144.154.155.192.194.196]	" *-1-* " *-4-* "	186°	—
$C_6H_4(NH_2)\cdot O\cdot CH_3$	Ortho-Anisidin [65.67.111.112]	" *-1-methoxy-2-benzen*	flüssig	218°
"	Para- " [65.69.104.111.113.114]	" *-1-* " *-4-* "	+56°	240°
$C_6H_4(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$	Ortho-Phenetidin [71.72]	" *-1-äthoxy-2-* "	flüssig	229°
"	Para- " [103.115—117.139.186.195]	" *-1-* " *-4-* "	+2·4°	254°
$C_6H_4(OH)\cdot N(CH_3)_2$	Meta-Dimethylamidophenol [101.102.184.185.198]	*Dimethylamino-1-oxy-3-benzen*	85°	265—268°
$C_6H_4(OH)\cdot N(C_2H_5)_2$	" -Diäthylamidophenol [101.102.184.185]	*Diäthylamino-1-oxy-3-benzen*	74°	275—280°
$C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$	Ortho-Oxydiphenylamin [178]	*Phenylamino-1-oxy-2-benzen*	68°	—
"	Meta- " [118—120.188]	" *-1-* " *-3-* "	82°	gegen 340°
"	Para- " [120—128]	" *-1-* " *-4-* "	70°	330°
$C_6H_3(NH_2)_2\cdot OH$	Diamidophenol [108.124—127]	*Diamino-1.3-oxy-4-benzen*	78—80°	—
$C_6H_2(NH_2)_3\cdot OH$	Triamidophenol [125.128—131.174]	*Triamino-1.3.5-oxy-2-benzen*	—	—
$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)\cdot OH$	Pikraminsäure [74.90.127.132-133.141]	*Amino-1-dinitro-3.5-oxy-2-benzen*	169°	—
$OH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot OH$	Ortho-Azophenol [145.146.188]	Dioxy-2.2'-Azobenzol	171°	—
"	Para- " [108.145—147.188]	" -4.4'- "	200°	—
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$	Ortho-Azoanisol [148]	Dimethoxy-2.2'-Azobenzol	103°	—
$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$	Meta-Azophenetol [149]	Diäthoxy-3.3'-Azobenzol	91°	—
"	Para- " [73.108.117.150—158]	" -4.4'- "	159°	—
$C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot OH$	Benzol-azo-phenol [156—164.188]	Oxy-4-Azobenzol	152°	—
$C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$	Benzol-azo-phenetol [165—170]	Aethoxy-4-Azobenzol	78°	340°
$(C_6H_5\cdot N_2)_2C_6H_3\cdot OH$	Phenol-disazobenzol [156.171—173.188]	Dis-phenylazo-1.3-oxy-4-benzöl	131°	—
$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4—NH\cdot NH—C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$	Ortho-hydrazophenetol [150]	Diäthoxy-2.2'-Hydrazobenzol	89°	—
"	Meta- " [149]	" 3.3'- "	85°	—
$C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$	Benzol-hydrazo-phenetol [165.175]	Aethoxy-4-Hydrazobenzol	86°	—

189. — [95] R. Schmitt u. Glutz, Ber. **2**, 52 (1869). — [96] Lévy, Ann. ch. [6] **25**, 490 (1892). — [97] Vgl. ferner die Citate auf S. 390—391. — [98] Schmitt u. Cook, Kekulé's Chemie d. Benzolderivate I, S. 313 (Erlangen 1867). — [99] H. Wislicenus u. L. Kaufmann, Ber. **28**, 1326 (1895). — [100] Ikuta, Ber. **26 Ref.**, 378 (1893). — [101] Gesellsch. f. chem. Ind., D. R. Pat. Nr. 44792 (1888). — [102] Leonhard u. Co., D. R. Pat. Nr. 49060 (1889). — [103] Schmitt, Jb. **1864**, 423. J. pr. [2] **19**, 312 (1879). — [104] Lossen, Ann. **175**, 296, 324 (1875). — [105] Körner, Jb. **1867**, 615. — [106] Schmitt u. Andresen, J. pr. [2] **23**, 435 (1881). — [107] Andresen, J. pr. [2] **23**, 173 (1881). — [108] Gattermann, Ber. **26**, 1844 (1893). — [109] Griess, Ber. **19**, 314 (1886). — [110] Bamberger, Ber. **27**, 1552 (1894). — [111] Körner u. Wender, Gazz. chim. **17**, 492 (1887). — [112] Dieffenbach, Ber. **27**, 928 (1894). — [113] Cahours, Ann. **74**, 300 (1850). — [114] H. Salkowski, Ber. **7**, 1009 (1874). — [115] Bischoff, Ber. **22**, 1782 (1889). — [116] C. Liebermann u. v. Kostanecki, Ber. **17**, 884 (1884). — [117] Kintzel, Arch. f. Pharm. **229**, 329 (1891). — [118] Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. Pat. Nr. 46869 (1888). — [119] Merz, Weith u. Calm, Ber. **14**, 2345 (1881). — [120] Calm, Ber. **16**, 2787 (1883). — [121] Philipp u. Calm, Ber. **17**, 2431 (1884). — [122] Jacobson, Henrich u. Klein, Ber. **26**, 696 (1893). — [123] Limpricht, Ber. **22**, 2909 (1889). — [124] Gauhe, Ann. **147**, 66 (1867). — [125] Lumière u. Seyewetz, Compt. rend. **116**, 493 (1893). Bull. [3] **9**, 595 (1893). — [126] Hemilian, Ber. **8**, 768 (1875). — [127] Post u. Stuckenberg, Ann. **205**, 66 (1880). — [128] Lautemann, Ann. **125**, 1 (1863). — [129] Heintzel, Ztschr. Chem. **1867**, 338. — [130] Beilstein, Ann. **130**, 244 (1864). — [131] Bamberger, Ber. **16**, 2400 (1883). — [132] Girard, Ann. **88**, 281 (1853). — [133] Girard, Compt. rend. **42**, 59 (1855). — [134] Pugl, Ann. **96**, 83 (1855). — [135] Petersen, Ztschr. Chem. **1868**, 377. — [136] Smolka, Monatsh. **8**, 391 (1887). — [137] Hübner, Ann. **210**, 392 (1881). — [138] Rudolf, J. pr. [2] **48**, 425 (1893). — [139] Farbwerke Höchst a/M., Ber. **26 Ref.**, 651 (1893). — [140] Cahours, Ann. **69**, 237, 239 (1849). — [141] Wöhler, Pogg. **13**, 488 (1828). — [142] H. Goldschmidt, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 151 (1895). — [143] A. Werner, Ber. **27**, 1654 (1894). — [144] Lellmann u. Gross, Ann. **260**, 269 (1890). — [145] Weselsky u. Benedikt, Ann. **196**, 339 (1878). — [146] Bohn u. Heumann, Ber. **15**, 3037 (1882); **17**, 272 (1884). — [147] Jaeger, Ber. **8**, 1499 (1875). — [148] Kanonnikow, Ber. **18c**, 611 (1885). — [149] Buchstab, J. pr. [2] **29**, 299 (1884). — [150] Schmitt u. Möhlau, J. pr. [2] **18**, 198 (1878). — [151] Hepp, Ber. **10**, 1652 (1877). — [152] Altschul, Ber. **25**, 1847 (1892). — [153] P. Jacobson u. Fr. Meyer, Ann. **287**, 216, 219 (1895). — [154] Hantzsch u. Freese, Ber. **27**, 2529, 2966 (1894). — [155] Michaelis u. Luxembourg, ebenda, 3005. — [156] Griess, Ann. **137**, 84 (1866); **154**, 211 (1870). — [157] Mazzara, Jb. **1879**, 465. — [158] Kekulé u. Hidegh, Ber. **3**, 234 (1870). — [159] Heumann u. Oeconomides, Ber. **20**, 372 (1887). — [160] Kimich, Ber. **8**, 1027 (1875). — [161] Wallach u. Belli, Ber. **13**, 525 (1880). — [162] Wallach u. Kiepenheuer, Ber. **14**, 2617 (1881). — [163] Tschirwinsky, Ber. **6**, 560 (1873). — [164] Heumann u. Paganini, Ber. **23**, 3550 (1890). — [165] Bohn, Beiträge zur Kenntniss einiger Oxyazoderivate des Benzols (Diss. Zürich 1883). — [166] P. Jacobson u. W. Fischer, Ber. **25**, 994 (1892). — [167] W. Fischer, Reduction d. Oxyazobenzoläthyläther (Diss. Heidelberg 1892), S. 9. — [168] Piepenbrink, Reduction d. m- u. p-Toluol-azo-p-kresetols (Diss. Heidelberg 1895), S. 43. — [169] Naegeli, Bull. [3] **11**, 897 (1894). — [170] P. Jacobson u. Scholnik, Ann. **287**, 145 (1895). — [171] Griess, Ber. **9**, 628 (1876). — [172] Nölting u. Kohn, Ber. **17**, 368 (1884). — [173] H. Goldschmidt u. Rosell, Ber. **23**, 496 (1890). — [174] Oettinger, Monatsh. **16**, 248, 260 (1895). — [175] Hugershoff, Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Hydrazoverbindungen etc. (Diss. Heidelberg 1894), S. 19. — [176] Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **2**, 216 (1883). — [177] Autenrieth, Arch. f. Pharm. **233**, 31, 40 (1895). — [178] Deninger, J. pr. [2] **50**, 89 (1894). — [179] Auwers u. Haymann, Ber. **27**, 2799, 2802 (1894). — [180] Merck, Ber. **27 Ref.**, 957 (1894). — [181] J. Traube, Ann. **290**, 115 (1896). — [182] Varet, Compt. rend. **119**, 559 (1894). — [183] Actiengesellsch. für

Anilinfabr., Ber. **27 Ref.**, 931 (1894). — [184] Biehringer, Ber. **27 Ref.**, 3301 (1894). — [185] v. Meyenburg, Ber. **29**, 502 (1896). — [186] v. Schneider, Ztschr. f. physik. Chem. 19, 157 (1896). — [187] Perrier, Compt. rend. **122**, 196 (1896). — [188] H. Goldschmidt u. Girard, Ber. **29**, 1232, 1234, 1235, 1241 (1896). — [189] v. Heyden, Ber. **28 Ref.**, 312 (1895). — [190] Ewan, ebenda, 411. — [191] Diepolder, Ber. **29**, 1757 (1896). — [192] Täuber, Ber. **28 Ref.**, 816 (1895). — [193] Hantzsch u. Davidson, Ber. **29**, 1533 (1896). — [194] Bertrand, Compt. rend. **122**, 1134 (1896). — [195] Vaubel, J. pr. [2] **52**, 421 (1895). — [196] Bamberger, Ber. **28**, 251 (1895). — [197] Heuss, Chem. Centralbl. **1896 II**, 393. — [198] Lefèvre, Bull. [3] **15**, 900 (1896). — [199] Delépine, Ann. ch. [7] **8**, 452, 457, 461 (1896). — [200] Balzer, Arch. f. Pharm. **234**, 305 (1896).

B. Phenolsulfosäuren.

Phenol lässt sich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure[1] leicht sulfuriren. Lässt man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so bildet sich der Hauptmenge nach Orthophenolsulfosäure; wird das Reactionsgemisch erwärmt, so entsteht mehr Para-Säure; nach längerem Erhitzen auf 100—110° ist schliesslich nur Para-Säure vorhanden. Diese Erscheinung (vgl. S. 136—137) beruht darauf, dass die Orthophenolsulfosäure beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Umlagerung in die Paraphenolsulfosäure erleidet; die Umlagerung kann man auch schon beim Eindampfen einer Lösung von Ortho-Säure im Wasserbade beobachten; sie erfolgt wahrscheinlich derart, dass die Ortho-Säure zunächst eine (experimentell auch für sich nachweisbare) Spaltung in Phenol und Schwefelsäure erleidet:

$$C_6H_4(OH)(SO_3H) + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + H_2SO_4,$$

und darauf die Schwefelsäure von neuem substituirend wirkt.

Zur Phenolmetasulfosäure gelangt man, indem man das Kaliumsalz der Benzolmetadisulfosäure (vgl. S. 135, 136) — in möglichst wenig Wasser gelöst — mit der zwei- bis dreifachen Menge Kali ca. eine Stunde auf 170—180° erhitzt und dadurch nur eine Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht.

Orthophenolsulfosäure[2,3] $C_6H_4(OH)(SO_3H)$ *(Oxy-1-benzen-sulfosäure-2)* besitzt eine stärker antiseptische Wirkung als Phenol; eine wässerige Lösung ist daher unter dem Namen „Aseptol" als Antisepticum empfohlen worden, hat sich aber als solches kaum Eingang verschafft. Das Bariumsalz $[C_6H_4(OH) \cdot SO_3]_2Ba + 2H_2O$ bildet undeutlich krystallinische Massen. — **Metaphenolsulfosäure**[3,4] *(Oxy-1-benzensulfosäure-3)* giebt beim Schmelzen mit Kali glatt Resorcin; ihr Bariumsalz $[C_6H_4(OH) \cdot SO_3]_2Ba + {}^1/_2H_2O$ bildet kleine Blättchen. — **Paraphenolsulfosäure**[3,5] *(Oxy-1-*

[1] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 197. Ber. **2**, 330 (1869). — Engelhard u. Latschinow, Ztschr. Chem. **1868**, 75, 270; **1869**, 297. — Solommanoff, Ztschr. Chem. **1869**, 294. — Post, Ann. **205**, 64 (1880). — Fulda, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 503 (1890).

[2] Degener, J. pr. [2] **20**, 301 (1879). — Serrant, Compt. rend. **100**, 1465, 1544 (1885). — Allain le Canu, Compt. rend. **109**, 225, 306 (1889).

[3] Barth u. Senhofer, Ber. **9**, 969 (1876). [4] Berndsen, Ann. **177**, 90 (1875).

[5] Schmitt, Ann. **120**, 148 (1861). — Kekulé, Ber. **6**, 943 (1873). — Schrader, Ber. **8**, 760 (1875). — Allain, Bull. **47**, 879 (1887). — Degener, J. pr. [2] **20**, 309 (1879). — Benedikt u. Bamberger, Monatsh. **12**, 4 (1891).

benzensulfosäure-4) giebt durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon; das Bariumsalz $[C_6H_4(OH)\cdot SO_3]_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in langen Nadeln.

Durch stärkere Sulfurirung von Phenol erhält man **Phenoldisulfosäure**[1] *(Oxybenzendisulfosäure)* und **Phenoltrisulfosäure**[2] *(Oxybenzentrisulfosäure).*

Durch Alkylirung[3] kann man aus den Phenolsulfosäuren **Sulfosäuren der Phenoläther,** wie $C_6H_4(O\cdot C_2H_5)(SO_3H)$, gewinnen; zu solchen Säuren gelangt man auch durch Sulfurirung von Phenoläthern[4], sowie durch Zersetzung der Diazosulfonsäuren[5] beim Kochen mit Alkoholen (vgl. S. 290).

Von pharmaceutischem Interesse ist eine **Dijodphenolsulfosäure**[6], welche durch Jodiren von p-Phenolsulfosäure entsteht; ihre Salze bilden die sogenannten „**Sozojodol**-Präparate", die als antiseptische Mittel Verwendung finden.

C. Nitrosophenole.

Die Verbindungen, welche durch Nitrosirung der Phenole entstehen, und daher früher als Nitrosophenole aufgefasst wurden, sind anderen Bildungsweisen zufolge mit grösserer Wahrscheinlichkeit als Oxime von Chinonen anzusehen:

```
         OH                                O
         |                                 ‖
         C                                 C
      //   \                             /   \
  H—C        C—H                     H—C       C—H
     |       ‖          ———→            ‖       |        ;
  H—C        C—H                     H—C       C—H
      \\   /                             \   /
         C                                 C
         |                                 ‖
         NO                               N·OH
   p-Nitrosophenol                     Chinonoxim
```

sie werden daher erst im Anschluss an die Chinone besprochen (vgl. S. 456 ff.).

D. Nitrophenole.

Die Phenole sind der Nitrirung sehr leicht zugänglich; schon verdünnte Salpetersäure führt sie in Nitroderivate über. Für die Darstellung höher nitrirter Phenole, welche die Einwirkung stärkerer Salpetersäure erfordert, ist es häufig zweckmässig, statt der sehr heftig

---

[1] Griess, Ann. **137**, 69 (1866). — Kekulé, Ztschr. Chem. **1866**, 693. — Weinhold, Ann. **143**, 58 (1867). — Städeler, Ann. **144**, 299 (1867). — Barth u. v. Schmidt, Ber. **12**, 1260 (1879). — Allain le Canu, Compt. rend. **109**, 442 (1889).

[2] Senhofer, Ann. **170**, 110 (1873). — Annaheim, Ann. **172**, 30 (1873).

[3] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 200. — Delisle u. Lagai, Ber. **23**, 3392 (1890); **25**, 1836 (1892).

[4] Opl u. Lippmann, Compt. rend. **68**, 1332 (1869). — Moody, Ber. **26 Ref.**, 606 (1893); **27 Ref.**, 591 (1894). — Ellery, Zur Kenntniss d. aromat. Sulfide etc. (Dissert. Heidelberg 1896), S. 6.

[5] Remsen u. Dashiell, Ber. **26 Ref.**, 547 (1893). — Metcalf, ebenda, 791. — Parks, ebenda, 792. — Shober, ebenda, 793.

[6] Ostermayer, J. pr. [2] **37**, 213 (1888). — Kehrmann, ebenda, **9**, 334. — H. Trommsdorf, D. R.-Pat. 45 226 (1887), vgl. Friedländer, II, S. 510. — Vgl. auch H. Trommsdorf, Chem. Centralbl. **1896 I**, 1029. Pharm. Centralh. **37**, 207 (1896).

reagirenden Phenole selbst vielmehr ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure — d. h. Phenolsulfosäuren — der Nitrirung auszusetzen (vgl. S. 389—390 Pikrinsäure); im Verlauf der Nitrirung wird dann die Sulfogruppe wieder abgespalten.

Bei der Nitrirung werden wiederum, wie in vielen ähnlichen Fällen, die Ortho- und Para-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt. Aus Phenol entsteht daher zunächst Ortho- und Para-Mononitrophenol:

OH, $-NO_2$ (ortho) ; OH, NO_2 (para),

darauf Ortho-para-Dinitrophenol neben Diortho-dinitrophenol:

OH, $-NO_2$, NO_2 ; OH, NO_2-, $-NO_2$,

endlich Pikrinsäure als ein Trinitrophenol, welches alle Ortho- und Para-Stellungen nitrirt enthält:

OH, NO_2-, $-NO_2$, NO_2.

Zu Nitroderivaten der Phenole gelangt man auch von gewissen Halogennitroderivaten (vgl. S. 161) und Nitroaminen (vgl. S. 216) durch Zersetzung derselben mit kochenden Alkalien, ferner von Nitroaminen durch Diazotiren und Zersetzung der Diazoverbindungen (vgl. S. 289) mit kochendem Wasser. Aus den Diazolösungen der nicht nitrirten Amine erhält man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Nitroderivate der Phenole[1], z. B. Nitrophenole aus diazotirtem Anilin.

Die Nitrophenole sind krystallinische Verbindungen, in freiem Zustand theils farblos, theils gelb gefärbt; ihre Salze sind stets intensiv gefärbt. Die Gegenwart der Nitrogruppen erhöht die sauren Eigenschaften der Hydroxylgruppen sehr erheblich[2]; so zersetzen die Mono-

[1] Vgl. z. B.: Neville u. Winther, Ber. **13**, 1946, 1948 (1880). — Nölting u. Wild, Ber. **18**, 1338 (1885). — Brasch u. Freyss, Ber. **24**, 1960 (1891).

[2] Vgl. Engelhard u. Latschinoff, Ztschr. Chem. **1870**, 227. — Post u. Mehrtens, Ber. **8**, 1551 (1875). — Bader, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 294 (1890). — Vgl. auch Buchner, Ber. **27**, 3250 (1894).

nitrophenole bereits kohlensaure Salze; Trinitrophenol (Pikrinsäure) reagirt stark sauer und kommt in Bezug auf elektrolytische Dissociation (vgl. Bd. I, S. 640) den stärksten Säuren nahe. Der säureartige Charakter der höher nitrirten Phenole spricht sich auch darin aus, dass ihre Methyläther — im Gegensatz zu den gewöhnlichen Phenoläthern (vgl. S. 362) — schon durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift werden[1].

Die beiden **Mononitrophenole** $C_6H_4(NO_2)(OH)$ *(Nitro-oxy-benzene)*, welche durch directe Nitrirung des Phenols neben einander entstehen, können sehr leicht getrennt werden, da mit Wasserdämpfen das **Orthonitrophenol** leicht, das **Paranitrophenol** dagegen nicht flüchtig ist. Sie werden in der Industrie der künstlichen Farbstoffe und Arzneimittel als Zwischenprodukte hergestellt; das Orthonitrophenol dient in Form seines Methyläthers zur Herstellung des Dianisidins (s. dort), das Paranitrophenol in Form seines Aethyläthers zur Gewinnung des Phenacetins (vgl. S. 395). Für die Darstellung der beiden Isomeren ist zu beachten, dass um so mehr Para-Verbindung entsteht, je niedriger die Nitrirungs-Temperatur ist[2]. Fabriken, welche lediglich Bedarf an Paranitrophenol (für Phenacetin) haben und daher die Bildung von Orthonitrophenol ganz vermeiden wollen, können auch vom Acetanilid ausgehen, indem sie das Acetanilid zu Para-Nitroacetanilid nitriren (vgl. S. 214, 217) und letzteres durch Kochen mit Alkalien in Paranitrophenol verwandeln (vgl. S. 216). — Abgesehen von der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen unterscheiden sich die beiden Isomeren noch prägnant dadurch, dass Orthonitrophenol intensiv gelb gefärbt ist und einen starken charakteristischen, an Nitrobenzol erinnernden Geruch besitzt, während Paranitrophenol farblos und geruchlos ist. Diese Unterschiede (vgl. auch über das kryoskopische Verhalten S. 361) zweier Verbindungen, welche lediglich als Stellungsisomere angesehen werden, müssen ausserordentlich auffallend erscheinen; man hat daher die Frage aufgeworfen, ob in der Constitution der beiden Verbindungen nicht, abgesehen von der Stellung, noch eine besondere Verschiedenheit bestehen möge[3]. Die Unterschiede verschwinden bei der Salzbildung und Aetherbildung; so sind z. B. die Methyläther beider Nitrophenole ungefärbt und mit Wasserdämpfen flüchtig, die Salze beider Nitrophenole intensiv gefärbt.

Das **Metanitrophenol**, welches durch directe Nitrirung nicht entsteht, gewinnt man aus dem Metanitroanilin (vgl. S. 217), indem man die Amidgruppe vermittelst der Diazoreaction gegen Hydroxyl austauscht (vgl. S. 389 die Vorschrift). Es ist in freiem Zustand nicht gefärbt, geruchlos und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Es erleidet keine praktische Anwendung.

---

[1] Vgl. Cahours, Ann. **69**, 237, 239 (1849).

[2] Goldstein, Ber. **11**, 1943 (1878). — Pictet, Compt. rend. **116**, 817 (1893).

[3] Armstrong, Ber. **25 Ref.**, 753 (1892). — Vgl. Auwers, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 623 (1895).

Ueber die Eigenschaften der Nitrophenole und ihrer Aether, welche aus den Alkalisalzen leicht durch Umsetzung mit Halogenalkylen erhalten werden können, vgl. ferner die Tabelle Nr. 56 auf S. 382. Erwähnt sei noch die interessante Synthese des p-Nitrophenols durch Condensation von Nitromalonaldehyd $CHO \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$ mit Aceton[1].

Darstellung von Ortho- und Para-Nitrophenol: Man lässt eine durch Erwärmen verflüssigte Mischung von 50 g krystallisirtem Phenol und 5 g Alkohol tropfenweise zu einer auf 25° abgekühlten Mischung fliessen, welche durch Auflösen von 80 g Natronsalpeter in 200 g warmem Wasser und Zusatz von 100 g concentrirter Schwefelsäure zu der erkalteten Lösung bereitet ist, hält während des Zufliessens die Temperatur auf 25—30° und lässt dann unter öfterem Umrühren die Mischung noch zwei Stunden stehen. Nun versetzt man mit dem doppelten Volum Wasser, trennt das abgeschiedene dunkle Oel von der wässerigen Flüssigkeit, wäscht es nochmals mit etwas Wasser und unterwirft es, nachdem es mit $^1/_2$ Liter Wasser übergossen ist, der Destillation mit Wasserdampf. Im Destillat erhält man nun reichlich völlig reines Orthonitrophenol, das nur filtrirt und getrocknet zu werden braucht. Nach dem Abtreiben des Orthonitrophenols kann man aus dem nicht flüchtigen Rückstand das Paranitrophenol gewinnen, indem man die zurückgebliebene Lösung nach dem theilweisen Erkalten filtrirt, das noch ungelöste Oel durch Kochen mit einer Mischung von 1 Vol.-Thl. concentrirter Salzsäure und 2 Vol.-Thln. Wasser grösstentheils löst, die salzsaure Lösung wieder nach theilweisem Erkalten filtrirt, die vereinigten filtrirten Lösungen noch durch Kochen mit Thierkohle reinigt und darauf einengt; beim Erkalten scheidet sich das p-Nitrophenol in langen Nadeln ab, welche eventuell — wenn durch Oel verunreinigt — nochmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.

Darstellung von Metanitrophenol: Man löst Metanitroanilin in so viel verdünnter Schwefelsäure, dass beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei von schwefelsaurem Salz entsteht, fügt nun unter guter Abkühlung und stetem Umschütteln eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit bis zur völlig klaren Lösung hinzu und zersetzt darauf die Diazolösung durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure; im Ganzen verwendet man auf 10 g Metanitroanilin $1^1/_2$ Liter Schwefelsäure (1 : 10). Nach Beendigung der Stickstoffentwickelung filtrirt man die gelbe Lösung von wenig dunklem Harze ab und schüttelt sie mit Aether aus. Das nach dem Abtreiben des Aethers zurückbleibende unreine Nitrophenol reinigt man am besten, indem man es mit verdünnter Salzsäure (von ca. 20 %) auskocht, die Lösung bis etwa 40—50° erkalten lässt und dann abgiesst oder filtrirt; beim Stehen scheidet sie nun das Nitrophenol in harten Krystallen ab.

Von sehr grosser Wichtigkeit ist das Endprodukt der Phenol-Nitrirung: das **Trinitrophenol** $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ *(Trinitro-1.3.5-Oxy-2-benzen)*, gewöhnlich wegen seines intensiv bitteren Geschmacks und seiner stark sauren Eigenschaften **Pikrinsäure** genannt. Die Pikrinsäure — heute ein Gegenstand technischer Gewinnung, da sie sowohl in der Farbstoff-, wie in der Sprengstoff-Industrie Verwendung findet — ist schon 1771 von WOULFE, der ihre Bildung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo beobachtete, entdeckt. Man erhält sie häufig bei der Behandlung von Benzolderivaten mit Salpetersäure; für die technische Darstellung führt man zunächst Phenol durch Erwärmen mit

[1] HILL u. TORRAY, Ber. 28, 2598 (1895).

dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in Phenolsulfosäure über (vgl. S. 385), verdünnt die so erhaltene Schmelze mit dem doppelten Gewicht Wasser und lässt auf die Lösung der Phenolsulfosäure concentrirte Salpetersäure wirken; die nach Ablauf der sehr heftigen Reaction aus dem wieder erkalteten Reactionsgemisch krystallinisch abgeschiedene Pikrinsäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Ueberführung in das Natriumsalz gereinigt. Die interessante Bildung der Pikrinsäure durch Oxydation von Trinitrobenzol ist schon S. 153 erwähnt.

Pikrinsäure krystallisirt aus Wasser in blassgelben Blättchen, schmilzt bei 122·5°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, verpufft dagegen bei raschem Erhitzen; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser schwer löslich; 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1·225 Thle., bei 77° 3·89 Thle. Während die krystallisirte Säure kaum gefärbt erscheint, sind die Lösungen der freien Säure wie der Alkalisalze intensiv gelb gefärbt. Von ihren Alkalisalzen ist das Ammoniumsalz leicht, das Natriumsalz ziemlich leicht, das Kaliumsalz dagegen sehr schwer in Wasser löslich; 1 Thl. Kaliumsalz bedarf bei 15° 228 Thle. Wasser zur Lösung. Der bittere Geschmack, die Fähigkeit, Wolle und Seide gelb zu färben, die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes können zum Nachweis[1] der Pikrinsäure benutzt werden. Eine empfindliche Reaction liefert auch die intensive Rothfärbung, welche beim Erwärmen einer wässrigen Pikrinsäurelösung mit Kaliumcyanid eintritt; sie beruht auf der Bildung der in ihrer Constitution noch nicht aufgeklärten Isopurpursäure[2] (Pikrocyaminsäure) [$C_8H_5N_5O_6$ oder $C_8H_3N_5O_5$?]. — Pikrinsäure reagirt sauer und kann mit $^1/_{10}$-normalem Barytwasser sehr scharf titrirt werden[3].

Als Farbstoff[4] findet die Pikrinsäure ausgedehnte Anwendung, namentlich im Gemisch mit anderen Farbstoffen zur Erzeugung von Mischfarben. Für sich färbt sie die thierische Faser direct aus saurem Bade intensiv gelb mit grünem Stich; doch sind die so erzeugten Färbungen sehr unecht. Die Pikrinsäure ist der älteste künstliche organische Farbstoff.

In der Sprengtechnik[5] und Feuerwerkerei werden hauptsächlich die Salze der Pikrinsäure verwendet. Die freie Säure ist gegen

[1] Vgl.: Carey Lea, J. pr. **86**, 186 (1862). — Christel, Ztschr. f. analyt. Chem. **23**, 91 (1884). — Vitali, Ber. **10**, 83 (1877). — Fleck, Ztschr. f. analyt. Chem. **20**, 464 (1881). — Behrens, Anleitg. z. mikrochem. Analyse organ. Verbindungen, S. 38 (Hamburg u. Leipzig 1895).

[2] Hlasiwetz, Ann. **110**, 289 (1859). — Baeyer, Jb. **1859**, 458. — Kopp, Ber. **5**, 644 (1872). — Varet, Compt. rend. **112**, 339 (1891); **119**, 562 (1894).

[3] Vgl. Küster, Ber. **27**, 1102 (1894).

[4] Vgl. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers II, S. 41 (Braunschweig 1887—1890).

[5] Vgl. Guttmann, Industrie d. Explosivstoffe (Braunschweig 1895), S. 451 ff. — Ueber eine neue Verwendungsform der Pikrinsäure als Sprengstoff vgl.: Chemische

Stoss unempfindlich, wird aber durch Knallquecksilber oder Schiessbaumwolle zur Explosion gebracht; die Salze explodiren sowohl beim Erhitzen wie durch Stoss sehr heftig. Die Wirkung des vielgenannten, in Frankreich für Militärzwecke benutzten Sprengstoffs „Melinit" beruht auf der Explosivkraft von freier Pikrinsäure, welche in geschmolzenem Zustand zur Füllung von Granaten verwendet und durch Schiesswollzünder zur Entzündung gebracht wird.

Pharmaceutisch wird Pikrinsäure neuerdings als schmerzlinderndes und antiseptisches Mittel zur Behandlung von Brandwunden empfohlen[1].

Im Laboratorium benutzt man Pikrinsäure häufig als Fällungsmittel und Reinigungsmittel für organische Basen, da sie mit vielen organischen Basen schön krystallisirende und schwer lösliche Salze bildet. Für die Reinigung, Charakterisirung oder quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffen ist ferner in manchen Fällen ihre Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen[2] zu krystallisirten Verbindungen zu vereinigen (vgl. S. 150), sehr wichtig (vgl. z. B. Naphtalin). Solche Pikrinsäure-Verbindungen kann man meist sehr bequem analysiren, indem man sie mit Ammoniak zerlegt, die so entstehende Ammoniumpikrat-Lösung filtrirt und im Wasserbade eindampft, endlich den Rückstand (Ammoniumpikrat) nach dem Trocknen bei 105—110° wägt[3]. Auch mit Phenolen[4] tritt Pikrinsäure zu Verbindungen zusammen.

Die Literatur über Pikrinsäure vgl. in den Citaten zur Tabelle Nr. **56** auf S. 381, 384, 385.

Dinitrokresole $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2\cdot OH$ *(Methyl-dinitro-oxy-benzene)* wurden zeitweise in Form ihrer Alkalisalze als Farbstoffe (Victoriagelb, Victoriaorange, Safransurrogat etc.) in den Handel gebracht[5], werden aber gegenwärtig für diesen Zweck kaum noch gebraucht. Neuerdings werden die wasserlöslichen Salze des Dinitro-Orthokresols als Mittel zur Vertilgung der Nonnenraupe und anderer Insekten („Antinonnin") empfohlen[6].

Halogennitrophenole können durch Nitriren von halogenirten Phenolen oder durch Halogeniren von nitrirten Phenolen gewonnen werden. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass im Gegensatz zu dem nicht flüchtigen Para-Nitrophenol das Ortho-dibrom-paranitrophenol $C_6H_2Br_2(NO_2)\cdot OH$ *(1-Nitro-4-oxy-3.5-dibrombenzen)* mit Wasserdämpfen flüchtig ist[7]. — Die Brom- und Jodderivate des Meta-

---

Fabrik Griesheim, Ber. **26 Ref.**, 921 (1893). — Vgl. dazu Häussermann in Rich. Meyer's Jahrbuch der Chemie **1893**, 368.

[1] Pharm. Centralh. **36**, 585 (1895); **37**, 10 (1896).

[2] Fritzsche, Ann. **109**, 247 (1859). — Berthelot, Bull. **7**, 30 (1867). — Küster, Ber. **27**, 1101 (1894).

[3] Ueber Wägung der Pikrinsäure als Acridinpikrat vgl. Anschütz, Ber. **17**, 438 (1884).

[4] v. Goedicke, Ber. **26**, 3042 (1893).

[5] Vgl.: Martius u. Wichelhaus, Ber. **2**, 206 (1869). — Wichelhaus, Ber. **7**, 176 (1874). — Piccard, Ber. **8**, 685 (1875). — Nölting u. Salis, Ber. **14**, 986 (1881); **15**, 1858 (1882). — Staedel, Ann. **217**, 153 (1882). — Weyl, Ber. **20**, 2835 (1887); **21**, 512 (1888).

[6] Bayer u. Co., Ber. **26 Ref.**, 257 (1893); **27 Ref.**, 213, 316 (1894).

[7] Nölting, Grandmougin u. Michel, Ber. **25**, 3335 Anm. (1892).

nitrophenols zeigen gegen Zinn und Salzsäure ein eigenthümliches, von den Derivaten des Ortho- und Paranitrophenols abweichendes Verhalten: bei der Reduction der Nitrogruppe zur Amidgruppe wird gleichzeitig das Halogen durch Wasserstoff ersetzt[1].

E. Amidophenole.

Amidophenole, wie $C_6H_4(OH)(NH_2)$, können durch Reduction der entsprechenden Nitrophenole gewonnen werden; sehr bequem verläuft die Reduction beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub[2]. Man erhält sie ferner durch Reduction der sogenannten „Nitrosophenole"[3], die aus Chinonen durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen (vgl. S. 456), und durch Reduction von Azoderivaten der Phenole[4]. Namentlich letztere Reaction bietet eine häufig vortheilhafte Methode, um in ein Phenol eine zur Hydroxylgruppe para- oder ortho-ständige Amidgruppe einzuführen; man combinirt das Phenol mit einer Diazoverbindung (vgl. S. 396—397) und spaltet das Combinationsprodukt durch Reduction, z. B.:

$$C_6H_4(OH)(CH_3) \longrightarrow C_6H_3(OH)(CH_3)(—N_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H) \longrightarrow C_6H_3(OH)(CH_3)(—NH_2) + NH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H.$$

Von besonderem Interesse ist die Bildung von Amidophenolen durch Umlagerung von aromatischen Hydroxylaminderivaten[5] (vgl. S. 244—245). In Folge dieser Reaction erhält man Amidophenole auch bei der Zersetzung von Diazoimiden durch verdünnte Säuren[6] (vgl. S. 244, 348) und bei der elektrolytischen Reduction von Nitroverbindungen[7] (vgl. S. 151), welch' letzterer Vorgang für manche Amidophenole eine vortreffliche Darstellungsmethode abgiebt (vgl. S. 393 die Vorschrift für Paraamidophenol).

In zweiwerthigen Phenolen kann man eine Hydroxylgruppe durch Erhitzen mit Ammoniak gegen die Amidgruppe auswechseln und gelangt

---

[1] Schlieper, Ber. **25**, 552 (1892); **26**, 2465 (1893).

[2] Bamberger, Ber. **28**, 250—251 (1895).

[3] Vgl. z. B.: Andresen, J. pr. [2] **23**, 168 (1881). — O. Fischer u. Wacker. Ber. **21**, 2616 (1888). — Kehrmann, Ber. **22**, 3267 (1889). J. pr. [2] **39**, 397 (1889). — Mazzara, Ber. **22 Ref.**, 730 (1889). — Wallach u. Neumann, Ber. **28**, 1661 1663 (1895). — Plancher, Chem. Centralbl. **1896 I**, 436.

[4] Vgl. z. B.: Nölting u. Kohn, Ber. **17**, 359, 365, 367 (1884). — C. Liebermann u. v. Kostanecki, ebenda, 877, 884, 886. — P. Friedländer u. Zeitlin, Ber. **27**, 194 (1894).

[5] P. Friedländer, Ber. **26**, 177 (1893). — Friedländer u. Stange, ebenda, 2260. — Bamberger, Ber. **27**, 1552 (1894). — Wohl, Ber. **28 Ref.**, 950 (1895).

[6] Griess, Ber. **19**, 314 (1886). — P. Friedländer u. Zeitlin, Ber. **27**, 192 (1894).

[7] Gattermann, Ber. **26**, 1844 (1893); **27**, 1927 (1894). — Elbs, Chem. Centralbl. **1896 I**, 589. — W. Löb, Ber. **29**, 1391 (1896).

derart zu Amidoderivaten der einwerthigen Phenole (vgl. unten die Vorschrift für Metaamidophenol):

$$C_6H_4(OH_2) + NH_3 = C_6H_4(OH)(NH_2) + H_2O.$$

Darstellung von Orthoamidophenol aus Orthonitrophenol: Man löst 1 Thl. Nitrophenol in ca. 10 Thln. gewöhnlichem Alkohol, versetzt mit 2—3 Thln. Wasser und $^1/_2$ Thle. amalgamirtem Aluminium[1] und erhält die Masse während der Reaction, die nach etwa $^3/_4$ Stunde beendigt ist, durch Schütteln oder Rühren in Bewegung. Die alkoholische Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und liefert nach dem Einengen im Kohlensäurestrom krystallisirtes o-Amidophenol.

Darstellung von Metaamidophenol aus Resorcin: Man erhitzt 10 g Resorcin mit 6 g Chlorammonium und 20 g 10-procentigem Ammoniak 10 Stunden auf 200°, säuert darauf die schwach gelbe Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure an und extrahirt das unveränderte Resorcin mit Aether. Nach der Neutralisation mit Natron scheidet sich nun ein Theil des m-Amidophenols in grünlichen Krystallen aus, der Rest wird aus der Mutterlauge mit Aether ausgezogen; man reinigt es durch Krystallisation aus Toluol.

Darstellung von Paraamidophenol aus Nitrobenzol: Eine erkaltete Lösung von 20 g Nitrobenzol in 150 g concentrirter Schwefelsäure wird in eine poröse Thonzelle (Durchmesser 4—5 cm, Höhe 8—9 cm) eingefüllt, letztere in ein etwa 2 cm weiteres Becherglas gestellt, und der Raum zwischen beiden mit 75-procentiger Schwefelsäure angefüllt; in die innere Zelle taucht die Kathode, in die äussere die Anode — beides Platinbleche von 3 : $4^1/_2$ cm — ein. Man elektrolysirt nun bei einem Strom von $1^1/_2$ bis 3 Amp. ca. 12—15 Stunden. Nach dieser Zeit ist der Zelleninhalt zu einem dichten Krystallbrei des schwefelsauren Amidophenols erstarrt; man saugt dasselbe über Asbest ab und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um.

Die Amidophenole besitzen ausgesprochen basischen Charakter und verbinden sich mit Säuren zu beständigen Salzen, wie $C_6H_4(OH)\cdot NH_2.HCl$; andererseits aber lösen sie sich in kaustischen Alkalien. Sie sind in Wasser meist ziemlich löslich und — ähnlich den Diaminen (vgl. S. 229) — sehr leicht oxydirbar[2]; ihre Lösungen werden daher in Berührung mit Luft rasch verändert. Wegen ihrer Neigung, sich zu oxydiren, wirken sie als Reductionsmittel; dieser Eigenschaft verdanken sie ihre Anwendung als photographische Entwickeler (vgl. S. 394). In Rücksicht auf die Oxydirbarkeit scheidet man die freien Amidophenole aus ihren Salzen zweckmässig nicht durch caustisches oder einfach kohlensaures Alkali, sondern durch Natriumbicarbonat — oder besser noch Natriumsulfit[3] — ab.

---

[1] Dieses neuerdings von H. WISLICENUS u. L. KAUFMANN (Ber. **28**, 1323 [1895]; vgl. auch ebenda, 1505, 1983) empfohlene Reductionsmittel wird folgendermassen bereitet: Man ätzt entölte Aluminiumspähne mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwickelung an, spült einmal mit Wasser oberflächlich ab und lässt nun eine ca. $^1/_2$-procentige Sublimatlösung ca. 1—2 Minuten auf die Spähne wirken; diese Operation wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, und spült dann schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ab.

[2] Ueber Oxydationsprodukte vgl.: v. BANDROWSKY, Monatsh. **10**, 123 (1889). — SEIDEL, Ber. **23**, 182 (1890). — O. FISCHER u. TROST, Ber. **26**, 3084 (1893). — O. FISCHER u. JONAS, Ber. **27**, 2784 (1894).

[3] LUMIÈRE u. SEYEWETZ, Compt. rend. **116**, 1202 (1893).

Die Orthoamidophenole sind — analog den Orthodiaminen (vgl. S. 229 ff.) — durch ihre Neigung zu Condensationen unter Ringschliessung ausgezeichnet; so liefern sie bei Behandlung mit Säureanhydriden[1] „Anhydro-Verbindungen", die zur Gruppe der Benzoxazole (s. dort) gehören, z. B.:

$$C_6H_4(NH_2)(OH) + 2(CH_3\cdot CO)_2O = C_6H_4\begin{matrix}-N\\-O\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_3 + 3CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

Die Paraamidophenole wiederum gleichen den Paradiaminen (vgl. S. 233) darin, dass sie durch Oxydation mit Chromsäure Chinone liefern. Durch Einwirkung von Chlorkalklösung gehen sie in Chinonchlorimide (vgl. S. 455) über.

Von den Amidophenolen können sich Derivate ableiten, indem die Wasserstoffatome der Hydroxyl- oder Amid-Gruppe substituirt werden.

Amido-phenoläther, wie **Anisidine** $C_6H_4(NH_2)\cdot O\cdot CH_3$ *(Amino-Methoxy-benzene)* und **Phenetidine** $C_6H_4(NH_2)(O\cdot C_2H_5)$ *(Amino-Aethoxy-benzene)* können leicht durch Reduction der Nitrophenoläther gewonnen werden. Es sind unzersetzt destillirbare Verbindungen, die sich im Allgemeinen den Homologen des Anilins analog verhalten.

Von den in der Amidgruppe substituirten Derivaten seien die **Phenylamidophenole** $OH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Anilidophenole, Oxydiphenylamine, *Phenylamino-Oxy-benzene*) erwähnt, welche durch Erhitzen zweiwerthiger Phenole mit Anilin und Chlorcalcium:

$$C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5\cdot NH_2 = C_6H_4(OH)(NH\cdot C_6H_5) + H_2O$$

dargestellt werden und sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze bilden.

Als Derivate von Amidophenolen, welche sowohl in der Hydroxylgruppe wie in der Amidgruppe substituirt sind, erscheinen die Semidine, welche durch Reduction von Azophenoläthern entstehen (vgl. S. 403—405), z. B.:

$$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\cdot C_6H_5\end{matrix}, \quad C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2.$$

Einzelne Amidophenole bezw. Derivate derselben erleiden praktische Anwendung.

Als photographische Entwickeler[2] werden z. B. benutzt Salze des p-Amidophenols unter der Bezeichnung „Rhodinal", des o-p-Diamidophenols *(1.3-Diamino-4-Oxy-benzen)* unter dem Namen „Amidol", des Triamidophenols *(1.3.5-Triamino-2-Oxy-benzen)* unter der Bezeichnung „Reducin", des Methyl-p-Amido-m-kresols *(1-Methyl-2-Methylamino-5-Oxy-benzen)* unter der Bezeichnung „Metol", auch das „Glycin" des p-Amidophenols $C_6H_4(OH)(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)$.

Als Zwischenprodukte der Farbstoff-Industrie kommen heute die Ortho- und Para-Amidophenoläther (Anisidine und Phenetidine, vgl. S. 394), welche früher als Componenten für die Darstellung einiger

[1] Ladenburg, Ber. **9**, 1524 (1876).

[2] Vgl.: Andresen, Ber. **25 Ref.**, 305, 432 (1892). — Vgl. ferner: Eder u. Valenta. Chem. Ind. **1892**, 430, 468; **1893**, 464; **1896**, 260. — Gesellsch. f. chem. Ind., Ber. **26 Ref.**, 650, 968 (1893). — Hauff, Ber. **27 Ref.**, 818 (1894).

Azofarbstoffe (Coccinin, Anisolroth, Phenetolroth) benutzt wurden, wenig mehr in Betracht. Dagegen sind zur Zeit das Metaamidophenol und seine am Stickstoff alkylirten Derivate [Dimethyl- und Diäthylamidophenol $C_6H_4(OH)\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4(OH)\cdot N(C_2H_5)_2$] — die Ausgangsmaterialien zur Herstellung der prächtigen Rhodaminfarbstoffe sowie des Nilblaus (vgl. dort) — sehr wichtig. Man gewinnt[1] diese Verbindungen aus der Metanilsäure (vgl. S. 210) bezw. ihren Alkylderivaten durch Schmelzen mit Aetzalkalien, sowie aus der durch Einwirkung von Oxalsäure auf m-Phenylendiamin erhältlichen m-Phenylenoxaminsäure $NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot OH$ bezw. ihren Alkylderivaten, indem man die Amidgruppe vermittelst der Diazoreaction gegen Hydroxyl austauscht und darauf durch Verseifung den Oxalsäurerest wieder abspaltet.

Paraamidophenol wird neuerdings zum Färben von Pelzwerk benutzt[2]. Tränkt man Haare mit einer alkalischen Lösung desselben und bringt sie dann in ein Oxydationsbad — am besten aus Wasserstoffsuperoxydlösung —, so entwickelt sich auf ihnen eine braune bis rothbraune Färbung.

Für die Pharmacie endlich ist ein Derivat des p-Amidophenols — nämlich das **Phenacetin**[3] $C_6H_4(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$ (p-Acetphenetidid, p-Aethoxyacetanilid, *Aethanoylamino-1-äthoxy-4-benzen*) — von grösster Bedeutung. Im Jahre 1887 zuerst empfohlen, ist dasselbe eines der meistgebrauchten antiseptischen und antineuralgischen Mittel geworden; es bildet farblose Krystallblättchen, schmilzt bei 135°, löst sich in 1400 Thln. kaltem, ca. 70 Thln. siedendem Wasser; man gewinnt es durch Acetylirung des p-Phenetidins. Der grosse Erfolg des Phenacetins hat vielfache Bemühungen gezeitigt, auch andere Derivate des p-Amidophenols dem Arzneischatz zuzuführen[4]. Von den zahlreichen Verbindungen, welche in dieser Beziehung vorgeschlagen und untersucht[5] wurden, haben sich als Fiebermittel das Phenocoll[6] $C_6H_4(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot$

---

[1] Vgl. die Patente in Friedländer's Fortschritten d. Theerfarbenfabrikation 1887—1890 (Berlin 1891), S. 11—14; 1890—1894 (Berlin 1896), S. 58. — Vgl. ferner: Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. Pat. Nr. 76 419 u. 77 131, referirt in Ber. **27 Ref.**, 953 (1894); **28 Ref.**, 30 (1895).

[2] Erdmann, Ztschr. f. angew. Chem. **1895**, 425. Ber. **23 Ref.**, 476 (1890); **28 Ref.**, 676 (1895).

[3] Pharm. Centralhalle **1887**, 583; **1888**, 245. — Autenrieth u. Hinsberg, Arch. f. Pharm. **229**, 456 (1891). — Vaubel, J. pr. [2] **52**, 421 (1895).

[4] Vgl. z. B.: Bayer u. Co., Ber. **22 Ref.**, 522 (1889); **24 Ref.**, 232, 430 (1891). — E. Merk, Bericht über d. Jahr 1893, S. 3 ff. (Darmstadt 1894). Chem. Centralbl. **1896 I**, 1120. — J. Roos, Pharm. Centralhalle **1895**, 409. Ber. **28 Ref.**, 520 (1895). — Farbwerke Höchst a/M., Ber. **27 Ref.**, 437, 478 (1894); **28 Ref.**, 366 (1895). — Bistrzycki u. Ulffers, Ber. **27 Ref.**, 831 (1894). — Wenghöffer, Cöthener Chem.-Ztg. **19**, 1753 (1895). — Riedel, Ber. **27 Ref.**, 957 (1894); **28 Ref.**, 366, 696 (1895). — Traub u. Pertsch, Ber. **28 Ref.**, 31 (1895). — Gesellsch. f. chem. Ind., ebenda, 491. — Täuber, ebenda, 521, 582. — Lederer, ebenda, 803, 951. — Piutti, Cöthener Chem.-Ztg. **20**, 54 (1896). Ber. **29**, 84 (1896). Arch. f. Pharm. **234**, 161 (1896). — Hildebrandt, Chem. Centralbl. **1896 I**, 1130.

[5] Vgl. Hinsberg u. Treupel, Archiv f. exp. Path. u. Pharm. **33**, 216 (1894).

[6] Vgl. Pharm. Centralhalle **1891**, 255, 269, 637; **1893**, 696.

$CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$) (Glycocoll-p-Phenetidid) und das Lactophenin[1] $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH[OH] \cdot CH_3)$ (Milchsäure-p-Phenetidid) Eingang verschafft; neuerdings versucht man als Süssmittel das Dulcin[2] $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)(NH \cdot CO \cdot NH_2)$ (p-Phenetyl-carbamid), das etwa 200mal süsser als Rohrzucker sein soll, einzuführen.

Ueber die Eigenschaften einzelner Amidophenole bezw. Derivate von Amidophenolen, sowie die zugehörige Literatur vgl. die Tabelle Nr. 56 auf S. 383.

F. Azoxyphenole[3].

Azoxyphenole bezw. deren Aether sind aus Nitro- oder Nitroso-Phenolen bezw. -Phenoläthern durch gemässigte Reduction gewonnen (vgl. S. 250). Eigenthümliche Beobachtungen sind über die physikalischen Eigenschaften von Aethern des p-Azoxyphenols $OH \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ gemacht. Das p-Azoxy-anisol z. B. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ krystallisirt in einer sehr labilen farblosen und einer stabilen gelben Modification; beim Erhitzen schmilzt es ganz scharf bei 116°, aber zu einer trüben Flüssigkeit, welche wiederum ganz scharf bei 134° plötzlich klar wird; die trübe Flüssigkeit zeigt in optischer Beziehung das Verhalten von anisotropen Krystallen („fliessende Krystalle").

G. Azoderivate der Phenole (Oxyazoverbindungen).

Symmetrisch constituirte Azoderivate der Phenole bezw. Phenoläther, wie $OH \cdot C_6H_4—N{=}N—C_6H_4 \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4—N{=}N—C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, können aus den entsprechenden Nitro- oder Amido-Verbindungen nach den allgemeinen Bildungsweisen symmetrischer Azoverbindungen (vgl. S. 253) gewonnen werden. Einige hierher gehörige Verbindungen sind in der Tabelle Nr. 56 auf S. 383 aufgeführt. Von praktischem Interesse ist das Azoorthoanisol $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ als Zwischenprodukt bei der Bildung des Orthodianisidins (vgl. dort).

Weit wichtiger aber sind die unsymmetrisch constituirten Oxyazokörper, welche mit grösster Leichtigkeit durch Einwirkung von Diazolösungen auf alkalische Phenollösungen entstehen (vgl. S. 296), z. B.:

$$C_6H_5—N_2—OH + C_6H_5 \cdot OH = H_2O + C_6H_5—N_2—C_6H_4 \cdot OH;$$

diese äusserst wichtige Reaction, welche in den verschiedensten Varianten heute zur technischen Erzeugung der Azofarbstoffe (vgl. S. 258) benutzt

---

[1] Vgl. Pharm. Centralhalle **1894**, 181, 207, 357.

[2] Berlinerblau, Ber. **25 Ref.**, 824 (1892). — Riedel, Ber. **27 Ref.**, 319, 435, 956 (1894); **28 Ref.**, 78, 83, 490 (1895). Pharm. Centralhalle **1892**, 165, 749; **1893**, 236, 281, 550; **1894**, 237, 260.

[3] Schmitt u. Möhlau, J. pr. [2] **18**, 200 (1878). — Andreae, J. pr. [2] **21**, 320 (1880). — Thate, J. pr. [2] **29**, 145 (1884). — O. Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 2616 (1888). — Gattermann, Ber. **23**, 1736 (1890). — Gattermann u. Ritschke, ebenda, 1738. — Lehmann, ebenda, 1744. Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 427 (1890). — Kinzel, Arch. f. Pharm. **229**, 348 (1891). — Nölting, Grandmougin u. Michel, Ber. **25**, 3331 (1892).

wird, ist in dieser Form zuerst von KEKULÉ u. HIDEGH[1] angewendet worden. Die Paarung von Diazoverbindungen mit Phenolen erfolgt im Allgemeinen bei Gegenwart von Alkali äusserst glatt; durch einen sehr starken Ueberschuss von höchst concentrirtem Alkali kann sie indess auch verhindert bezw. verzögert werden[2].

Darstellung von Oxyazobenzol (Beispiel für die Paarung von Diazokörpern mit Phenolen). Man bereite:

I. eine Lösung von Diazobenzolchlorid (vgl. S. 281) aus 1 Mol.-Gew. Anilin, $2^1/_2$ Mol.-Gew. Chlorwasserstoff und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, welche je 10 g Anilin in ca. 250 ccm enthält;

II. eine Lösung von 1 Mol.-Gew. krystallisirtem Phenol in einer 4 Mol.-Gew. Aetznatron enthaltenden Natronlauge — derart verdünnt, dass ebenfalls auf je 10 g Phenol ca. 250 ccm Flüssigkeit kommen,

und lasse unter Kühlung mit schwimmendem Eis I in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren zu II fliessen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man die tiefrothe, alkalische Lösung und fällt aus dem Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure das Oxyazobenzol aus; zur Reinigung kann man das Produkt nochmals mit warmem Ammoniak ausziehen und aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung wieder durch Kohlensäure fällen.

Bezüglich der Stellung und Anzahl der in das Phenolmolecül eintretenden Azoreste sind bei einwerthigen Phenolen drei Fälle zu unterscheiden:

1. Wirken gleichmoleculare Mengen auf einander ein, so entsteht
   a) aus einem Phenol, das die Parastellung zur Hydroxylgruppe nicht besetzt enthält, ein Para-Oxyazokörper[3], z. B.:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot OH + H\text{—}C_6H_4\text{—}OH = H_2O + C_6H_5\cdot N_2\text{—}C_6H_4\text{—}OH;$$

   b) aus einem Phenol, welches die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt, dagegen eine der Orthostellungen frei enthält, ein Ortho-Oxyazokörper[4], z. B.:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot OH + H\text{—}C_6H_3(OH)(CH_3)\text{—}H = H_2O + C_6H_5\cdot N_2\text{—}C_6H_3(OH)(CH_3)\text{—}H\,.$$

2. Wirken 2 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Phenol, so entstehen, vorausgesetzt, dass das Phenol die Parastellung und eine Ortho-

---

[1] Ber. 3, 234 (1870). [2] Vgl. BAMBERGER, Ber. 28, 833 (1895).

[3] Vgl. z. B.: NÖLTING u. KOHN, Ber. 17, 363 (1884). — MAZZARA, Ber. 18 c, 662 (1885).

[4] C. LIEBERMANN u. v. KOSTANECKI, Ber. 17, 130, 876 (1884). — NÖLTING u. KOHN, ebenda 351. — P. JACOBSON u. SCHENKE, Ber. 22, 3238 (1889).

stellung zur Hydroxylgruppe frei enthält, ein Oxy-Disazokörper[1], z. B.:

$$2C_6H_5\cdot N_2\cdot OH + H\text{—}C_6H_4\text{—}OH = 2H_2O + C_6H_5\cdot N_2\text{—}C_6H_3(N_2\cdot C_6H_5)\text{—}OH;$$

diese Disazoverbindungen bilden sich als Nebenprodukte auch häufig bei der Einwirkung gleichmolecularer Mengen (Fall 1a).

Es ist dagegen in der Benzolreihe noch fast niemals[2] beobachtet worden, dass bei freier Parastellung sich ausser dem Para-Oxyazokörper auch ein Ortho-Oxyazokörper bildet; es ist ferner niemals beobachtet, dass zwei Azoreste sich in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe eines einwerthigen Phenols stellen, oder dass mehr als zwei Azoreste in das Molecül eines einwerthigen Phenols eintreten.

Phenole, welche die Parastellung und beide Orthostellungen zur Hydroxylgruppe besetzt enthalten, sind der Kuppelung mit Diazoverbindungen überhaupt unzugänglich[3]. Aber auch Phenole, welche die von den Azoresten bevorzugten p- und o-Stellen unbesetzt enthalten, kuppeln nicht immer mit allen Diazokörpern glatt; auch die Natur der Diazoverbindung ist von Einfluss auf den glatten Verlauf der Combination[4]. Erwähnt sei endlich noch, dass die p-Oxybenzoësäure bei der Combination die gleichen Produkte, wie das Phenol, liefert, indem ihre Carboxylgruppe abgespalten wird[5]:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot OH + CO_2H\text{—}C_6H_4\text{—}OH = C_6H_5\cdot N_2\text{—}C_6H_4\text{—}OH + CO_2 + H_2O.$$

Andere Bildungsweisen der Oxyazokörper — ausser ihrer Entstehung aus Diazokörpern durch directe Combination mit Phenolen — besitzen kein praktisches Interesse. Dass sie durch Umlagerung aus Azoxyverbindungen und aus Diazoamidoverbindungen durch Einwirkung auf Phenole erhalten wurden, ist schon S. 251 u. 340 mitgetheilt. Wichtig ist, dass auch die Isodiazokörper (vgl. S. 297), welche zwar in alkalischer Lösung nicht oder jedenfalls nur langsam mit Phenolen kuppeln, sich sehr leicht mit Phenolen zu Oxyazokörpern vereinigen, wenn man die freien Isodiazohydrate mit freien Phenolen in alkoholischer Lösung oder in Benzollösung

---

[1] Nölting u. Kohn, Ber. **17**, 368 (1884). — Mazzara u. Possetto, Ber. **18c**, 335 (1885). — Mazzara, Ber. **22c**, 731 (1889). — Nölting u. Werner, Ber. **23**, 3256 (1890). — Heber, Henrich u. Schwarz, Ann. **287**, 186 (1895).

[2] Einen Ausnahmefall vgl. bei Michel u. Grandmougin, Ber. **26**, 2353 (1893).

[3] Vgl. Nölting u. Kohn, Ber. **17**, 358 Anm. (1884).

[4] Vgl.: Griess, Ber. **17**, 341 (1884). — Täuber, Ber. **26**, 1873 (1893).

[5] Limpricht, Ann. **263**, 236 (1891). — v. Kostanecki u. Zibell, Ber. **24**, 1695 (1891).

zusammenbringt[1]. Von Interesse ist ferner die Bildung aus Chinonoximen (vgl. S. 456) durch Einwirkung von Aminen[2], z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + OH\cdot N:\langle C_6H_4\rangle:O = H_2O + C_6H_5\cdot N:N-\langle C_6H_4\rangle-OH;$$

die Bildung aus Chinonen durch Einwirkung von Phenylhydrazin:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + O:\langle C_6H_4\rangle:O = H_2O + C_6H_5\cdot N:N-\langle C_6H_4\rangle-OH,$$

welche in der Naphtalinreihe (vgl. dort) beobachtet wurde, konnte in der Benzolreihe bisher direct[3] nicht constatirt werden.

Die Oxyazokörper sind wohl krystallisirbare Verbindungen von lebhafter, gelber bis brauner Färbung. Dass in die Klasse der Oxyazokörper die wichtigsten Azofarbstoffe hineingehören, ist schon S. 259 erwähnt; doch haben sich gerade die von den einwerthigen Phenolen der Benzolreihe abgeleiteten Verbindungen als technisch wenig brauchbar erwiesen; die im Handel befindlichen Oxyazofarbstoffe sind vielmehr grösstentheils Abkömmlinge der Naphtole und daher erst später etwas näher zu besprechen.

In ihrem Verhalten zeigen die Ortho-Oxyazokörper von den Para-Oxyazokörpern einige nicht unerhebliche Unterschiede. Während die Paraverbindungen gegen Alkalien sich ganz wie Phenole verhalten, d. h. sich in verdünnten wässerigen Alkalien leicht auflösen und durch Kohlensäure aus diesen Lösungen ausgefällt werden, sind die Orthoverbindungen zum Theil in verdünnten Alkalien nur wenig oder auch gar nicht löslich[4]. Während die Para-Oxyazokörper sich mit Phenylisocyanat beim Erhitzen in Benzollösung zu Urethanen, wie $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, vereinigen, sind die Ortho-Oxyazokörper gegen Phenylisocyanat unter denselben Bedingungen indifferent[5]. Während Para-Oxyazokörper — in Benzollösung mit Salzsäuregas behandelt — Salzsäureverbindungen, wie $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot OH + HCl$, liefern, die an der Luft ziemlich beständig sind, geben analog entstehende Salzsäureverbindungen der Ortho-Oxyazokörper an der Luft die in Benzollösung gebundene Salzsäure fast augenblicklich wieder ab[6].

---

[1] Bamberger, Ber. **27**, 3419 (1894); **28**, 837 (1895).

[2] Kimich, Ber. **8**, 1027 (1875).

[3] Vgl. indess die indirecte Umwandlung des Thymochinons in Benzol-azo-thymol: Lagodzinski u. Mateescu, Ber. **27**, 958 (1894).

[4] Vgl. Liebermann u. v. Kostanecki, Ber. **17**, 885 (1884).

[5] H. Goldschmidt u. Rosell, Ber. **23**, 487 (1890).

[6] Vgl.: W. Fischer, Reduction d. Oxyazobenzoläthyläthers (Dissertation Heidelberg 1892), S. 10. — Lagodzinski u. Mateescu, Ber. **27**, 961 (1894). — Piepenbrink, Reduction von m-Toluol-azo-p-kresetol und p-Toluol-azo-p-kresetol (Diss. Heidelberg 1895), S. 44.

Die Tendenz zur Bildung von Anhydroverbindungen (vgl. S. 229, 262, 394) tritt beim Erhitzen der Ortho-Oxyazokörper mit Schwefelkohlenstoff (auf ca. 200°) hervor[1]; es entstehen Körper vom Typus:

$$CH_3-C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C\cdot SH \quad \text{und} \quad CH_3-C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

deren Bildung sich durch Gleichungen folgender Art erklärt:

$$CH_3-C_6H_3(OH)(N{=}N\cdot C_6H_5) + CS_2 = CH_3-C_6H_3(OH)(N{=}CS) + S + {>}N\cdot C_6H_5$$

$$= CH_3-C_6H_3\langle{}^{O}_{N}\rangle C\cdot SH + S + {>}N\cdot C_6H_5$$

$$= CH_3-C_6H_3\langle{}^{O}_{N}\rangle C\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2S.$$

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure werden alle Oxyazokörper leicht gespalten:

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-OH + 4H = C_6H_5-NH_2 + NH_2-C_6H_4-OH.$$

Die Untersuchung der durch Spaltung entstehenden Amidophenole auf ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der Ortho- oder Para-Amidophenole (vgl. S. 394) bietet den einfachsten Weg, um die Stellung der Azogruppe zur Hydroxylgruppe zu ermitteln (vgl. auch S. 261).

Lässt man auf die Alkalisalze der Oxyazokörper Halogenalkyle wirken, so erhält man in glatter Reaction Azophenoläther[2], wie $C_6H_5-N:N-C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$, — Verbindungen von ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit, welche im Vacuum — theilweise auch schon unter gewöhnlichem Druck — unzersetzt destillirt werden können[3]. Reducirt man die Aether der Oxyazokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure[4], so werden sie theilweise in Monamine und Amidophenoläther gespalten:

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-O\cdot C_2H_5 + 4H = C_6H_5\cdot NH_2 + NH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5,$$

---

[1] P. Jacobson u. Schenke, Ber. **22**, 3232 (1889).

[2] Bohn, Beiträge zur Kenntniss einiger Oxyazoderivate des Benzols (Diss. Zürich 1883). — Nölting u. Werner, Ber. **23**, 3256 (1890). — P. Jacobson u. W. Fischer, Ber. **25**, 994 (1892).

[3] Naegeli, Bull. [3] **11**, 897 (1894). — Piepenbrink, Reduction von m- u. p-Toluol-azo-p-kresetol (Diss. Heidelberg 1895), S. 42.

[4] P. Jacobson, Ann. **287**, 97 (1895). — P. Jacobson u. P. Piepenbrink, Ber. **27**, 2700 (1894).

theilweise in die Umlagerungsprodukte der entsprechenden Hydrazoverbindungen (vgl. S. 403—405) übergeführt; der Betrag, welcher der Spaltung anheimfällt, erreicht einen besonders hohen Werth bei Azophenoläthern mit symmetrischen Substituenten-Vertheilung, wie:

$$CH_3—C_6H_4—N{=}N—C_6H_4—O\cdot C_2H_5,$$

während bei unsymmetrischer Substituenten-Vertheilung — z. B.:

$$CH_3—C_6H_4—N{=}N—C_6H_3(CH_3)—O\cdot C_2H_5 \text{ —}$$

der Umlagerungsbetrag den Spaltungsbetrag überwiegt.

Die Disazoderivate der Phenole sind in kalten verdünnten wässerigen Alkalien meist wenig oder gar nicht löslich.

Die im Vorstehenden stets festgehaltene Formulirung der aus Phenolen und Diazokörpern entstehenden Combinationsprodukte als „Oxyazokörper“ ergiebt sich bei Annahme der KEKULÉ'schen Formeln für Diazokörper als die natürlichste. Sie ist indessen nicht unbestritten geblieben. Veranlasst durch die Bildung eines Azophenols der Naphtalinreihe aus Naphtochinon und Phenylhydrazin (vgl. Benzolazo-naphtole) und durch die Beobachtung der Alkaliunlöslichkeit einiger Ortho-Oxyazokörper, hat man die Frage[1] aufgeworfen (vgl. auch S. 261—262), ob die in Rede stehenden Verbindungen nicht etwa als Hydrazone von Chinonen, z. B.:

$$C_6H_5—NH—N{=}C_6H_4{=}O \quad \text{statt} \quad C_6H_5—N{=}N—C_6H_4—OH$$

$$C_6H_5—NH—N{=}C_6H_3(CH_3){=}O \quad \text{„} \quad C_6H_5—N{=}N—C_6H_3(CH_3)—OH$$

aufgefasst werden könnten. Es ist dabei hervorzuheben, dass diese Formulirung lediglich für die freien Azophenole in Erwägung gezogen wird, während für die Alkalisalze und Aether die Richtigkeit der Azoformulirung:

$$C_6H_5—N{=}N—C_6H_4—O\cdot C_2H_5$$

durch die Spaltung in Monamine und Amidophenoläther, welche die Azophenoläther bei der Reduction erleiden, vollständig sicher gestellt wird.

---

[1] Vgl.: C. LIEBERMANN, Ber. **16**, 2858 (1883). — ZINCKE u. BINDEWALD, Ber. **17**, 3032 (1884). — P. JACOBSON u. SCHENKE, Ber. **22**, 3232 (1889). — H. GOLDSCHMIDT u. ROSELL, Ber. **23**, 487 (1890). — H. GOLDSCHMIDT u. BRUBACHER, Ber. **24**, 2300 (1891). — H. GOLDSCHMIDT u. POLLAK, Ber. **25**, 1324 (1892). — RICH. MEYER, Neuere Entwickelung der Theerfarben-Industrie (Braunschweig 1895), S. 1285. — MC. PHERSON, Ber. **28**, 2414 (1895). — ZINCKE u. WIEGAND, Ann. **286**, 66 ff. (1895).

Aus dem Verhalten der Para-Oxyazokörper kann indess zu Gunsten der Chinonformeln kein Argument entnommen werden. Wir kennen bisher keine einzige Reaction der Para-Oxyazokörper, welche nicht mit der Azoformel besser als mit der Chinonformel erklärt werden könnte.

Anders liegt die Frage für die Ortho-Oxyazokörper; ihre Verschiedenheiten von den Paraverbindungen (vgl. S. 399) würden natürlich sehr erklärlich erscheinen, wenn sie von diesen nicht nur in der Substituentenstellung, sondern auch in den sonstigen Bindungsverhältnissen sich unterscheiden. Auch sind bei der Untersuchung ihrer Acetylderivate Beobachtungen gemacht, welche Formulirungen, wie:

$$C_6H_5-\underset{\substack{|\\ CH_3-CO}}{N}-N=C_6H_3(CH_3)=O\ ,$$

für einige Fälle[1] nahe legen, ohne die Richtigkeit derselben freilich zu beweisen[2] (vgl. S. 405—406).

Wenn demnach zur Zeit keine zwingenden Gründe vorliegen, die Auffassung sämmtlicher Combinationsprodukte von Diazokörpern mit Phenolen als wahrer Azoverbindungen aufzugeben, so sei noch darauf hingewiesen, dass diese Formulirung auch dann keine Schwierigkeiten macht, wenn man für die Diazokörper statt der Kekulé'schen die Blomstrand'schen Formeln benutzt[3], z. B.:

$$C_6H_5-\overset{V}{N}(-OH)\equiv N + C_6H_5\cdot OH = C_6H_5-\overset{V}{N}(OH)(H)=N-C_6H_4\cdot OH = C_6H_5-\overset{III}{N}=N-C_6H_4\cdot OH + H_2O.$$

Ueber Oxyazobenzol und seinen Aethyläther, sowie Phenoldisazobenzol (s. auch S. 403) vgl. ferner die Tabelle Nr. 56 auf S. 383.

---

[1] Dass in anderen Fällen bei der Acylirung von Orthooxyazokörpern der Säurerest sicher an den Hydroxylsauerstoff sich anlagert, folgt daraus, dass durch Acetyliren von 4-Dimethylamido-2-oxy-azobenzol die gleiche Verbindung entsteht, wie durch Kuppelung von Diazobenzol mit dem Essigsäureester des Dimethyl-m-Amidophenols $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$; vgl. v. Meyenburg, Habilitationsschrift (Tübingen 1895), S. 50.

[2] Vgl. Meldola, Hawkins u. Burls, Journ. Soc. **63**, 923 (1893).

[3] Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass seit dem Druck des die Constitution der Diazokörper behandelnden Abschnitts (S. 299 ff.) sich in Folge der Discussion, welche sich an die S. 286, 297, 303 besprochenen Isomerie-Erscheinungen knüpfte, die Ansichten über die Constitution der Diazo- und Isodiazo-Körper wesentlich geändert haben. Für die Mineralsäuresalze der Diazokörper werden zur Zeit die Formeln von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer — vgl. über dieselben auch Blomstrand, Kongl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar (Lund), N. F. Bd. **4**, (1892—1893) u. **6** (1895). J. pr. [2] **53**, 169 (1896) — allgemein bevorzugt, während die Kekulé'schen Formeln den Isodiazokörpern zuertheilt werden. Vgl.: Bamberger, Ber. **28**, 444, 1218 (1895). — Hantzsch, ebenda, 676, 1734. — H. Goldschmidt, ebenda, 2020.

II. Hydrazoderivate der Phenole.

Einfache Hydrazoderivate der freien Phenole, wie etwa C_6H_5—NH·NH—C_6H_4·OH, deren Entstehung man bei der alkalischen Reduction von Azophenolen erwarten könnte, sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt[1].

Auf einem eigenthümlichen Wege — durch Condensation von Phloroglucin (vgl. S. 426) mit Phenylhydrazin:

$$C_6H_6O_3 \text{ (CO, CH}_2\text{, CO, CH}_2\text{, CO, CH}_2\text{-Ring)} + 2NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 - 2H_2O = \text{(C=N·NH·C}_6H_5\text{, CH}_2\text{, C=N·NH·C}_6H_5\text{, CH}_2\text{, CO, CH}_2\text{-Ring)}$$

$$= \text{(C–NH·NH·C}_6H_5\text{, CH, C–NH·NH·C}_6H_5\text{, CH, C–OH, CH-Ring)}$$

— ist indess ein **Phenol-dishydrazo-benzol**[2] (Schmelzpunkt 143—144°) erhalten worden; dass die so entstehende Verbindung als Hydrazoverbindung und nicht als Hydrazon aufzufassen ist, wird dadurch wahrscheinlich, dass bei der Benzoylirung fünf Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzt werden, und dass sie durch Oxydation mit alkoholischer Eisenchloridlösung in ein Phenol-disazo-benzol (Schmelzpunkt 176—177°) — isomer mit dem gewöhnlichen Phenoldisazobenzol, vgl. S. 383 u. 398 — verwandelt wird.

Sehr leicht gewinnbar sind durch alkalische Reduction der Azophenoläther die **Hydrazophenoläther**, wie $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ etc.; einige derselben sind in der Tabelle Nr. 56 auf S. 383 aufgeführt.

Reducirt man die Azophenoläther mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man die Umlagerungsprodukte der Hydrazophenoläther (vgl. S. 273—275, 400—401); die Umlagerung kann je nach der Substituenten-Vertheilung einen sehr verschiedenartigen Verlauf nehmen.

Sind beide Parastellungen zur Hydrazogruppe frei, so entstehen Benzidinbasen[3]; unter den derart verlaufenden Reactionen ist die Umwandlung von Orthohydrazo-anisol in Dianisidin (s. dort):

$$C_6H_4(O\cdot CH_3)\text{—NH——NH—}C_6H_4(O\cdot CH_3) \longrightarrow NH_2\text{—}C_6H_3(O\cdot CH_3)\text{—}C_6H_3(O\cdot CH_3)\text{—}NH_2$$

[1] Vgl.: Griess, Ann. **154**, 212 (1870). — Goldschmidt u. Rosell, Ber. **23**, 492 (1890).

[2] Baeyer u. Kochendörfer, Ber. **22**, 2189 (1889).

[3] Vgl. z. B.: Weinberg, Ber. **20**, 3171 (1887). — Nölting u. Werner, Ber. **23**, 3262 (1890). — Brasch u. Freyss, Ber. **24**, 1965 (1891). — P. Jacobson u. Piepenbrink, Ber. **27**, 2700 (1894).

und von Aethoxy-hydrazobenzolsulfosäure in Aethoxy-benzidinsulfosäure:

SO_3H, $O \cdot C_2H_5$ —NH—NH— ⟶ $C_2H_5 \cdot O$, NH_2— —NH_2, SO_3H

praktisch bedeutungsvoll, weil sie wichtige Componenten zur Darstellung von Azofarbstoffen liefert.

Aus den Aethern der Para-Oxyazoverbindungen dagegen, welche sämmtlich eine Alkoxylgruppe in der p-Stellung zur Hydrazogruppe enthalten, entstehen bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure stets Semidinbasen[1], z. B.:

$C_2H_5 \cdot O$— —NH-NH— ⟶ $C_2H_5 \cdot O$— —NH_2, $NH \cdot C_6H_5$;
⟶ $C_2H_5 \cdot O$— —NH— —NH_2

die Bildung der Orthosemidine überwiegt im Allgemeinen diejenige der Parasemidine bei solchen Aethern, welche nicht in der Orthostellung zur Azogruppe substituirt sind; dagegen liefern Azophenoläther, welche eine solche Orthostellung durch Methyl oder Aethoxyl substituirt enthalten, z. B.:

$C_2H_5 \cdot O$— —N=N— , CH_3 und $C_2H_5 \cdot O$— —N=N— , CH_3,

fast ausschliesslich Parasemidine — vermuthlich weil gegen die Bildung der Complexe:

NH—, —NH_2, CH_3 und NH—, —NH_2, CH_3

wegen der Anhäufung von Orthosubstituenten (vgl. S. 459, 509—510) ein Widerstand besteht. Die Schwefelkohlenstoffderivate der Orthosemidine erhält man auch direct aus den Hydrazophenoläthern durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff[2], z. B.:

---

[1] P. Jacobson mit W. Fischer, Fertsch, Henrich, Klein, Marsden, Schkolnik, Düsterbehn, Heber, C. Schwarz, Fr. Meyer, Ber. **25**, 992 (1892); **26**, 681, 688 (1893). Ann. **287**, 97 (1895).

[2] P. Jacobson u. Hugershoff, Cöthener Chem.-Ztg. **1894**, 1909. — Hugershoff, Einwirkung von CS_2 auf einige Hydrazoverbindungen u. s. w. (Diss. Heidelberg 1894). — Jankowski, Zur Kenntniss d. Azoderivate d. m-Kresols, p-Kresols u. m-Xylenols (Diss. Heidelberg 1896).

Aether der Ortho-Oxyazokörper, welche in der Parastellung zur Hydrazogruppe methylirt sind, liefern bei der sauren Reduction Semidine neben Diphenylbasen[1], z. B.:

Die Acetylverbindungen der Ortho-Oxyazokörper gehen bei der Reduction in (alkaliunlösliche) Hydrazoverbindungen über, welche bei weiterer Reduction als Spaltungsprodukte Acetylverbindungen der Monamine liefern[2]; so erhält man z. B. Acetanilid aus Benzol-azo-p-kresol. Dieser Reductionsverlauf scheint für die Hydrazonconstitution der acetylirten Ortho-Oxyazokörper (vgl. S. 401—402) zu sprechen:

kann indessen auch bei Benutzung der Azoformeln durch die Annahme erklärt werden, dass zwischen der Acetylgruppe und der Azogruppe erst im Verlauf der Reduction Bindung eintritt, z. B.:

[1] P. Jacobson u. Piepenbrink, Ber. **27**, 2700 (1894). — Fabian, Reduction d. m-Azotoluols u. m-Xylol-azo-p-Kresetols (Diss. Heidelberg 1896). — Jankowski, Zur Kenntniss d. Azoderivate etc. (Diss. Heidelberg 1896).

[2] H. Goldschmidt u. Brubacher, Ber. **24**, 2300 (1891). — H. Goldschmidt u. Pollak, Ber. **25**, 1324 (1892).

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_3(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3) \longrightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_3(CH_3)(O-CO-CH_3) \longrightarrow$$

$$C_6H_5-N-N-C_6H_3(CH_3)-O-C(CH_3) \longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3 + NH_2-C_6H_3(CH_3)-OH;$$

letztere Annahme erhält eine Berechtigung dadurch, dass bei der Reduction analoger Verbindungen der Naphtalinreihe als Spaltungsprodukte neben einander sowohl die Acetylverbindungen der Monamine wie auch diejenigen der Amidonaphtole beobachtet sind[1].

I. Diazoderivate der Phenole.

Lässt man salpetrige Säure auf die Salze von Amidophenolen wirken, so erhält man **Mineralsäuresalze von Diazophenolen**[2], die den gewöhnlichen Diazosalzen (vgl. S. 282 ff.) ganz analog sind; man hat dieselben daher auch analog zu formuliren, z. B.:

nach Kekulé: $C_6H_4\langle{}^{N=N\cdot Cl}_{OH}$,

nach Blomstrand: $C_6H_4\langle{}^{N(\equiv N)Cl}_{OH}$.

Interessant ist die glatte Bildung von p-Diazophenolnitrat durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von p-Nitrosophenol[3], welche etwa folgendermassen:

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{N\cdot OH} + 2N_2O_3 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{OH}_{N(\equiv N)O\cdot NO_2} + HNO_2 + HNO_3$$

formulirt werden kann.

Eine Gruppe von eigenthümlich zusammengesetzten Diazoverbindungen entsteht aus solchen Amidophenolen, welche mit negativen Substituenten beladen sind; sie leiten sich nicht von Säuresalzen der Amido-

[1] Meldola, Hawkins u. Burls, Journ. Soc. 63, 923 (1893).

[2] Schmitt, Ber. 1, 67 (1868). — Schmitt u. Glutz, Ber. 2, 51 (1869). — v. Heiden, J. pr. [2] 24, 449 (1881). — Böhmer, ebenda, 250. — Reisenegger, Ann. 221, 314 (1883). — Oddo, Ber. 28 Ref., 615 (1895). — Hantzsch u. Freese, Ber. 28, 3249 (1895). — Hantzsch u. Davidson, Ber. 29, 1522 (1896). — Ueber Salze von Diazophenoläthern s. E. Knoevenagel, Ber. 28, 2051, 2056, 2058—2060 (1895).

[3] Weselsky, Ber. 8, 98 (1875). — Jäger, ebenda, 894. — Weselsky u. Schuster, Ber. 9, 1159 (1876).

phenole, sondern von den freien Amidophenolen derart ab, dass drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom vertreten werden, z. B.:

$$(NO_2)_2C_6H_2\langle^{NH_2}_{OH} + NO\cdot OH = 2H_2O + (NO_2)_2C_6H_2\langle^{N_2}_{O} .$$

In ihrem Verhalten gleichen sie den gewöhnlichen Diazoverbindungen, insofern als sie explosiv sind und mit Phenolen und Aminen[1] sich zu Azofarbstoffen vereinigen; doch unterscheiden sie sich von ihnen durch grössere Beständigkeit beim Kochen mit Wasser, Säuren und Alkohol. Als Beispiel sei das **Dinitrodiazophenol** erwähnt, das aus Pikraminsäure (vgl. S. 383) nach obiger Gleichung entsteht, und der erste Diazokörper war, welchen GRIESS (vgl. S. 278) darstellte; es bildet gelbe Blättchen, ist gegen starke Säuren sehr beständig, geht aber beim Kochen mit Alkohol und Pottasche unter Abgabe des Diazostickstoffs in Dinitrophenol über. Diese Verbindungen[2], welche übrigens sämmtlich gefärbt sind, dürften als innere Phenolsalze von Diazoverbindungen, z. B.:

nach KEKULÉ: $Br_2C_6H_2\langle^{N}_{O}\rangle N$,

nach BLOMSTRAND: $Br_2C_6H_2\langle^{N\equiv N}_{O}$,

zu formuliren sein und können als „Diazooxyde" bezeichnet werden.

Neuerdings erhielten HANTZSCH u. DAVIDSON aus p-Diazophenolchlorid $C_6H_4(OH)\cdot N_2Cl$ durch Zersetzung mit feuchtem Silberoxyd eine neutral reagirende, in Wasser sehr leicht lösliche, intensiv gelbe, schön krystallisirende, bei 38—39° schmelzende Substanz, welcher sie die Formel $C_6H_4N_2O + 4H_2O$ ertheilen. Die Verbindung wäre hiernach ein nicht substituirtes, krystallwasserhaltiges Diazooxyd; sie wird über Schwefelsäure allmählich wasserfrei, zersetzt sich aber dann leicht und explodirt heftig bei etwa 75°.

K. Hydrazinphenole.[3]

Die freien Hydrazinphenole, welche vermuthlich sehr unbeständig sein würden, sind bisher nicht beschrieben worden.

Dagegen sind Amidophenoläther nach den S. 304—305 angeführten Methoden in Hydrazinphenoläther verwandelt worden. **Orthoanisylhydrazin** $C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot NH_2$ schmilzt bei 43°, **Paraphenetylhydrazin** $C_6H_4(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot NH_2$ bei 74°.

---

[1] Privatmittheilung von E. BAMBERGER.

[2] Vgl.: GRIESS, Ann. **113**, 201 (1860). — SCHMITT u. GLUTZ, Ber. **2**, 52 (1869). — BÖHMER, J. pr. [2] **24**, 453 (1881). — SILBERSTEIN, J. pr. [2] **27**, 107 (1883). — LAMPERT, J. pr. [2] **33**, 375 (1886). — KOLLREPP, Ann. **234**, 32 (1886). — Vgl. auch JACOBSON, Ann. **277**, 212 (1893). — HANTZSCH u. DAVIDSON, Ber. **29**, 1522 (1896).

[3] REISENEGGER, Ann. **221**, 314 (1883). — LIMPACH, Ber. **22**, 350 (1889). — STOLZ, Ber. **25**, 1663 (1892). — ALTSCHUL, ebenda, 1842, 2185.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Mehrwerthige Phenole.

Als mehrwerthige Phenole bezeichnet man Verbindungen, welche mehrere Hydroxylgruppen in einen aromatischen Kern eingeführt enthalten.

Wie für die einwerthigen Phenole zunächst ihre Bildung bei Processen der trockenen Destillation zu erwähnen war (S. 359—360), so kann eine analoge Bildung auch für die mehrwerthigen Phenole angeführt werden; in Form ihrer sauren Methyläther, wie

$$C_6H_4\begin{cases}O\cdot CH_3\\OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\\OH\end{cases},$$

entstehen mehrere Glieder dieser Klasse bei der trockenen Destillation des Holzes und bilden daher Bestandtheile des Holztheers[1]. Dass sie sich hier gerade als Methyläther finden, erscheint leicht verständlich, da ja Methylalkohol reichlich bei der Holzdestillation gebildet wird (vgl. Bd. I, S. 154, 169).

Für ihre synthetische Bildung ist von den allgemeinen Methoden zur Einführung von Hydroxylgruppen in aromatische Kerne wieder in vielen Fällen die Alkalischmelze der Sulfosäuren (S. 133—134, 360) von praktischer Bedeutung, z. B.:

$$C_6H_4(SO_3Na)_2 + 2NaOH = C_6H_4(OH)_2 + 2Na_2SO_3.$$

Dagegen gelingt die Ueberführung von Amidoderivaten der einwerthigen Phenole durch die Diazoreaction in mehrwerthige Phenole[2] häufig nicht oder nur mit sehr schlechter Ausbeute.

Von grossem theoretischem Interesse ist die Bildung mehrwerthiger Phenole durch Oxydation von einwerthigen Phenolen oder von Kohlenwasserstoffen. Solche Processe wurden schon S. 366 erwähnt; auch im Thierkörper werden Benzol bezw. Phenol zu Brenzkatechin und Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ oxydirt[3]. Die Bildung zweiwerthiger Phenole durch Oxydation einwerthiger Phenole mit Wasserstoffsuperoxyd oder

---

[1] Vgl. die Literatur-Zusammenstellung bei TIEMANN u. KOPPE, Ber. **14**, 2005 (1881).

[2] Vgl.: WESELSKY u. SCHULER, Ber. **9**, 1159 (1876). — KNECHT, Ann. **215**, 92 (1882). — NEVILLE u. WINTHER, Ber. **15**, 2979, 2981, 2983, 2987 (1882). — LIMPACH, Ber. **24**, 4136 (1891). — HODGKINSON u. LIMPACH, Journ. Soc. **63**, 107 (1893).

[3] BAUMANN u. PREUSSE, Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 156 (1879); **5**, 342 (1881); **6**, 189 (1882). — NENCKI u. GIACOSA, ebenda, **4**, 335 (1880).

Persulfaten scheint in manchen Fällen auch von praktischem Nutzen zu sein[1].

In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die mehrwerthigen Phenole von den einwerthigen Phenolen zunächst durch ihre weit grössere Löslichkeit in Wasser (vgl. Bd. I, S. 562), ferner dadurch, dass sie meist ein starkes Reductionsvermögen besitzen.

Mehrfach beobachtet man, dass mehrwerthige Phenole gegenüber den einwerthigen durch grössere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Während z. B. die einwerthigen Phenole bei der Condensation mit Alkylenen in Gegenwart des Eisessig-Schwefelsäuregemisches (vgl. S. 360) einen Alkylrest in den Kern treten lassen, nehmen die zweiwerthigen Phenole zwei Alkylreste auf[2]:

$$(OH)_2C_6H_4 + 2C_5H_{10} = (OH)_2C_6H_2(C_5H_{11})_2.$$

Mehrere mehrwerthige Phenole lassen sich mit Zuckern bei Gegenwart von starker Salzsäure zu glucosidartigen Verbindungen condensiren[3], während die einwerthigen Phenole unter den gleichen Bedingungen unverändert bleiben.

Das Verhalten der mehrwerthigen Phenole wird in manchen Punkten wesentlich durch die gegenseitige Stellung der Hydroxylgruppen beeinflusst. Für die nun folgende, specielle Beschreibung ist daher die Klasse der zweiwerthigen Phenole in drei Gruppen — Ortho-, Meta- und Para-Dioxybenzole — eingetheilt.

I. Zweiwerthige Phenole.

Die Prototypen der drei eben erwähnten Gruppen sind die drei stellungsisomeren Dioxyderivate des Benzols selbst:

OH, OH (ortho)	OH, OH (meta)	OH, OH (para)
Brenzkatechin.	Resorcin.	Hydrochinon.

Die drei Verbindungen sind seit langer Zeit bekannt; ihre Formulirung auf Grund der Kekulé'schen Benzoltheorie blieb bezüglich der Stellung der Hydroxylgruppen lange Zeit strittig; die obige Auswahl der Formeln, über deren Richtigkeit heute nach mannigfaltigster Prüfung ein Zweifel nicht mehr bestehen kann, wurde zuerst von Petersen[4] getroffen, stiess seinerzeit aber auf vielfachen Widerspruch.

[1] Vgl. Pierre Michel Alfraise, Franz. Pat. Nr. 215 360 vom 6. Aug. 1891. — Chem. Fabrik vorm. E. Schering, D. R. Pat. Nr. 81 068, 81 298 in Ber. **28 Ref.** 666, 693 (1895).

[2] Koenigs u. Mai, Ber. **25**, 2649 (1892).

[3] E. Fischer u. Jennings, Ber. **27**, 1355 (1894). — Vgl. auch Councler, Cöthener Chem.-Ztg. **18**, 1617 (1894).

[4] Ber. **6**, 308 (1873); **7**, 58 (1874).

A. Orthodioxybenzole (Brenzkatechin und seine Homologen).

Brenzkatechin[1] $C_6H_4(OH)_2$ (Orthodioxybenzol, *1.2-Dioxybenzen*) wurde zuerst von Reinsch[2] 1839 durch trockene Destillation von Katechu gewonnen; es ist dann häufiger bei der trockenen Destillation von Vegetabilien, welche eisengrünenden Gerbstoff enthalten, als Zersetzungsprodukt beobachtet[3]; auch findet es sich im rohen Holzessig[4] und in den wässerigen Destillationsprodukten mancher bituminöser Schiefer[5]. Es bildet sich ferner aus manchen Harzen durch Schmelzen mit Alkalien[6], aus Polysacchariden durch Erhitzen mit Wasser[7] auf 200—280°. Natürlich gebildet kommt es in den herbstlichen Blättern des wilden Weins[8], sowie in verschiedenen Kinosorten[9] vor; auch macht es in der Form von Brenzkatechinschwefelsäure einen constanten Bestandtheil des Pferdeharns aus und kommt häufig auch im Menschenharn vor[10]. Synthetisch[11] erhält man Brenzkatechin durch Schmelzen von Ortho-Phenolsulfosäure[12], sowie von Halogenphenolen[13] (vgl. S. 378) mit Alkalien. Für seine Darstellung im Laboratorium kann man zweckmässig von seinem Methyläther — dem S. 412 beschriebenen Guajacol $C_6H_4(O \cdot CH_3)(OH)$ — ausgehen[14]

---

[1] Ausser den im Folgenden citirten Arbeiten vgl. noch: Strecker, Ann. **118**, 285 (1861). — Fittig u. Remsen, Ann. **159**, 143 (1871). — Martinon, Bull. **43**, 157 (1885). — Meunier, Ann. ch. [6] **10**, 266, 277 (1887). — Causse, Compt. rend. **114**, 1072 (1892). — de Forcrand, Ann. ch. [6] **30**, 65 (1893). — v. Goedicke, Ber. **26**, 3044 (1893). — Knauer, Ber. **27**, 2569 (1894). — Anschütz u. Posth, ebenda, 2751. — Gaud, Compt. rend. **119**, 604 (1894). — Gibbs u. Reichert, Ber. **27 Ref.**, 802 (1894). — Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse (Hamburg u. Leipzig 1895), S. 20. — Traube, Ann. **290**, 58 (1895). — H. Goldschmidt u. Girard, Ber. **29**, 1238 (1896). — Bertrand, Compt. rend. **122**, 1133 (1896). — Liesegang, Chem. Centralbl. **1896 II**, 219.

[2] Berz. Jb. **20**, 301. — Vgl. ferner Wackenroder, Ann. **37**, 309 (1841). — Zwenger, ebenda, 327.

[3] Wagner, Ann. **76**, 351 (1850); **80**, 316 (1851). — Uloth, Ann. **111**, 215 (1859).

[4] Pettenkofer, Jb. **1854**, 651. — Buchner, Ann. **96**, 186 (1855).

[5] Vgl. Friedländer, Fortschritte d. Theerfarben-Fabr. III (1890—1894), S. 845.

[6] Hlasiwetz u. Barth, Ann. **134**, 282 (1865); **139**, 79 (1866). — Schinnerer u. Morawski, Ber. **5**, 185 (1872).

[7] Hoppe-Seyler, Ber. **4**, 15 (1871).

[8] v. Gorup-Besanez, ebenda, 905.

[9] Eisfeld, Ann. **92**, 101 (1854). — Flückiger, Ber. **5**, 1 (1872).

[10] Baumann u. Herter, Ztschr. f. physiol. Chem. **1**, 248 (1877). — Baumann, Jahresb. f. Thierchemie, **1875**, 134.

[11] Vorschläge für technisch synthetische Methoden vgl.: Pharm. Centralhalle **1894**, 97. — Ber. **27 Ref.** 957 (1894); **28 Ref.** 663, 670 (1895). — Chem. Centralblatt **1896 I**, 679. — D. R. Pat. Nr. 76 597, 80 817, 81 209, 84 828.

[12] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 643. — Degener, J. pr. [2] **20**, 301 (1879).

[13] Lautemann, Ann. **120**, 315 (1861). — Körner, Ztschr. Chem. **1868**, 322. — Fittig u. Mager, Ber. **8**, 362 (1875).

[14] Baeyer, Ber. **8**, 153 (1875). — Tiemann u. Koppe, Ber. **14**, 2017 (1881). — Perkin jun., Journ. Soc. **57**, 587 (1890).

und dessen Methylgruppe durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid (vgl. S. 362) abspalten[1].

Brenzkatechin krystallisirt aus Benzol in farblosen, glänzenden, breiten Blättern, schmilzt bei 104°, siedet[2] bei 240° und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; 100 Thle. einer wässerigen, bei 20° gesättigten Lösung enthalten 31·1 Thle. Brenzkatechin[3]. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid[4] eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda- oder Natriumacetat-Lösung in Violett übergeht, — *eine Reaction, welche überhaupt für aromatische Ortho-Dioxyverbindungen charakteristisch ist.* Mit Bleizucker giebt die wässerige Lösung einen weissen Niederschlag des Bleisalzes, mit Chlorcalcium und Ammoniak einen Brei farbloser, glänzender Nadeln des Calciumsalzes[5] (Unterschied von Resorcin und Hydrochinon). Brenzkatechin reducirt leicht die Lösungen edler Metalle; FEHLING'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt.

Durch Chlorirung[6] giebt Brenzkatechin ein *Tetrachlorbrenzkatechin* — ein Resultat, das leicht verständlich erscheint, da ja alle Wasserstoffatome des Benzolkerns entweder in Ortho- oder Para-Stellung zu einer Hydroxylgruppe sich befinden (vgl. S. 378). Das Tetrachlorbrenzkatechin kann durch Salpetersäure in Tetrachlor-ortho-benzochinon (vgl. S. 454), durch weitere Chlorirung in Hexachlorcyclohexendion übergeführt werden, welch' letzteres beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid Hexachlorbenzol liefert:

---

[1] HARTMANN u. GATTERMANN, Ber. **25**, 3532 (1892).

[2] BÉHAL u. DESVIGNES, Compt. rend. **114**, 1542 (1892).

[3] VAUBEL, J. pr. [2] **52**, 73 (1895).

[4] Vgl.: EBSTEIN u. MÜLLER, Ztschr. f. analyt. Chem. **15**, 465 (1876). — F. KOCH, Arch. f. Pharm. **233**, 64 (1895). — W. WISLICENUS, Ann. **291**, 173 (1896).

[5] BÖTTINGER, Cöthener Chem.-Ztg. **19**, 23 (1895).

[6] ZINCKE, Ber. **20**, 1776 (1887). — ZINCKE u. KÜSTER, Ber. **21**, 2719 (1888); **22**, 486 (1889); **24**, 924 (1891). — COUSIN, Compt. rend. **120**, 840 (1895).

Von besonderer Wichtigkeit sind einige **Aether** des Brenzkatechins, da viele natürliche Pflanzenstoffe als Abkömmlinge des Mono- und Dimethyläthers, sowie des Methylenäthers:

erkannt sind; vgl. z. B.: Vanillin, Eugenol, Veratrumsäure, Narkotin, Piperinsäure, Papaverin etc.

Der Monomethyläther $C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3)$ *(Oxy-1-Methoxy-2-benzen)* wird gewöhnlich **Guajakol**[1] genannt, weil er zuerst unter den Destillationsprodukten des Guajakharzes[2] aufgefunden wurde. Er entsteht in reichlicher Menge bei der Destillation des Holzes[3] und wird am besten aus dem Kreosot — dem zwischen 200° und 220° überdestillirenden, alkalilöslichen Theil des Buchenholztheers — gewonnen; synthetisch erhält man ihn durch partielle Methylirung des Brenzkatechins[4,5]. Erst seit kurzer Zeit kennt man das Guajakol in chemisch reinem Zustand[5,6]: es schmilzt bei + 28·5°, siedet bei 205°, besitzt bei 15° das specifische Gewicht[7] 1.143, löst sich[8] bei 15° in dem 60-fachen Volum Wasser, zeigt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und schmeckt süss; in 1%-iger alkoholischer Lösung mit etwas Eisenchlorid versetzt, giebt es augenblicklich eine Blaufärbung, die rasch durch Grün in Gelb übergeht. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert Guajakol das Anisol[9], beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid Ortho-Chloranisol; durch letztere Reaction[10] ist die Zugehörigkeit des Guajakols und Brenzkatechins zur Ortho-Reihe festgestellt. Das Guajakol hat als Arzneimittel praktische Bedeutung; bislang benutzte man es freilich nicht in reinem Zustand,

[1] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Arbeiten noch: H. Müller, Jb. **1864**. 525. — Probst, Ztschr. Chem. **1867**, 280. — Tiemann, Ber. **8**, 1123 (1875). — Tiemann u. Koppe, Ber. **14**, 2005, 2016 (1881). — Messinger u. Vortmann, Ber. **22**, 2320 (1889). — v. Heyden Nachf., Ber. **24 Ref.**, 436 (1891). — v. Goedike, Ber. **26**, 3044 (1893). — Dziergowski, Ber. **26 Ref.**, 589 (1893). — Auwers u. Hayman, Ber. **27**, 2804 (1894). — Merck, Ber. **28 Ref.**, 362 (1895). — Eschle, Chem. Centralbl. **1896 I**, 762. — Dragendorff, Arch. f. Pharm. **233**, 616 (1895). — Meldola, Chem. Centralbl. **1896 II**, 350.

[2] Unverdorben, Pogg. **8**, 402 (1826). — Sobrero, Ann. **48**, 19 (1843). — Deville u. Pelletier, Ann. **52**, 403 (1844). — Völckel, Ann. **89**, 349 (1854).

[3] Hlasiwetz, Ann. **106**, 339 (1858). — Gorup, Ann. **143**, 129 (1867). — Pfrenger, Arch. f. Pharm. **228**, 713 (1890). — Adolphi, Arch. f. Pharm. **232**, 321 (1894). — Béhal u. Choay, Bull. [3] **11**, 703 (1894). Compt. rend. **119**, 166 (1894).

[4] Gorup, Ann. **147**, 248 (1868.)

[5] Béhal u. Choay, Bull. [3] **9**, 142 (1893). Compt. rend. **116**, 197 (1893).

[6] Pharm. Centralhalle **1894**, 97, 403. — Merck's Bericht für 1893. S. 11.

[7] Vgl. auch Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 277 (1893).

[8] Marfori, Ber. **23 Ref.** 766 (1890).

[9] Marasse, Ann. **152**, 64 (1869). [10] Fischli, Ber. **11**, 1461 (1878).

sondern in Form des „**Kreosots**" (vgl. oben) in Mischung[1] mit anderen Phenolen (hauptsächlich Kresolen und Kreosol, vgl. unten); von den Bestrebungen, Derivate des Guajakols dem Arzneischatz einzuverleiben[2], scheint der Versuch der Einführung von Guajakolcarbonat[3] $CO(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ zur Behandlung von Tuberculose Erfolg zu haben.

Brenzkatechindimethyläther[4] $C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ (*Veratrol, 1.2-Dimethoxybenzen*) schmilzt bei + 22·5°, siedet bei 205° und besitzt bei 21·2° das specifische Gewicht 1·081.

Vom Brenzkatechin können sich zwei Methyl-Homologe ableiten:

CH_3 (Ring mit —OH, —OH) und CH_3— (Ring mit —OH, —OH).

Methyl-1-dioxy-2.3-benzen[5] (Isohomobrenzkatechin) schmilzt bei 47° und siedet unter geringer Zersetzung bei 238—240°.

Methyl-1-dioxy-3-4-benzen[6] (Homobrenzkatechin) — Schmelzpunkt 51°, Siedepunkt 251—252° — kommt in Form seines Monomethyläthers, des sogenannten **Kreosols**[7] $C_6H_3(CH_3)(OH)(O \cdot CH_3)$ (*Methyl-1-oxy-4-methoxy-3-benzen*), als Begleiter des Guajakols im Buchenholz- und Eichenholz-Kreosot (vgl. S. 412) vor; das Kreosol siedet bei 221—222° und besitzt bei 0° das specifische Gewicht 1·111.

B. Meta-Dioxybenzole (Resorcin und seine Homologen).

Die zweiwerthigen Phenole, deren Hydroxylgruppen sich zu einander in der Meta-Stellung befinden, zeigen in manchen Punkten ein charakteristisches Verhalten.

Zunächst ist ihre Fähigkeit hervorzuheben, mit Phtalsäureanhydrid sich zu Farbstoffen zu condensiren, die durch eine prachtvolle Fluorescenz

---

[1] Vgl.: Béhal u. Choay, Bull. [3] **11**, 939 (1894) — Freyss, Chem. Centralblatt **1896 I**, 1014.

[2] Vgl. die Patente in Friedländer's Fortschritten d. Theerfarbenfabrikation III (1890—1894), S. 849—857, 864, 867. — Ferner: Merck, Ber. **28 Ref.**, 942 (1895).

[3] Pharm. Centralhalle **1892**, 107, 732; **1894**, 68; **1895**, 242.

[4] Merck, Ann. **108**, 60 (1858). — Marasse, Ann. **152**, 74 (1869). — Koelle, Ann. **159**, 243 (1871). — Tiemann u. Koppe, Ber. **14**, 2017 (1881). — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 277 (1893). — Vermersch, Cöthener Chem.-Ztg., Repert. **1895**, 339. — Paternò, Chem. Centralbl. **1896 I**, 411. — de Gaspari, Chem. Centralbl. **1896 II**, 154. — Brüggemann, J. pr. [2] **53**, 250 (1896).

[5] Limpach, Ber. **24**, 4136 (1891).

[6] H. Müller, Jb. **1864**, 525. — Tiemann u. Nagai, Ber. **10**, 210 (1877). — Perkin, Journ. Soc. **55**, 90 (1889). — Hartmann u. Gattermann, Ber. **25**, 3533 (1892). — Cousin, Compt. rend. **115**, 234 (1892); **116**, 104 (1893); **118**, 809 (1894). — Béhal u. Desvignes, Compt. rend. **114**, 1543 (1892). — Chem. Fabrik (vorm. E. Schering), D. R. Pat. Nr. 81 298 in Ber. **28 Ref.** 693 (1895).

[7] Hlasiwetz, Ann. **106**, 339 (1858). — Gorup, Ann. **143**, 129 (1867). — Tiemann u. Mendelsohn, Ber. **10**, 57 (1877). — Tiemann u. Nagai, ebenda, 206. — Tiemann u. Koppe, Ber. **14**, 2005, 2025 (1881). — v. Goedike, Ber. **26**, 3045 (1893). — Béhal u. Choay, Bull. [3] **11**, 704 (1894). Compt. rend. **118**, 1341 (1894).

ihrer alkalischen Lösung ausgezeichnet sind und daher „Fluoresceïne“ genannt werden[1]:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2\,C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_3-OH}_{C_6H_3-OH}\rangle O}_{CO\rangle O} + 2\,H_2O.$$

Diese Reaction (Näheres vgl. unter „Phtaleïne“) ist äusserst geeignet, um das Resorcin und einige andere Meta-Dioxybenzole nachzuweisen. Erhitzt man Resorcin einige Minuten lang mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid, so erhält man nun durch Auflösen der Schmelze in verdünnter Natronlauge eine prachtvoll grün fluorescirende Lösung; bei den Homologen des Resorcins kann indess das Eintreten dieser „Fluoresceïnreaction“ durch die Gegenwart von Seitenketten an bestimmten Stellen des Benzolkerns verhindert werden[2]. Fluorescirende Substanzen erhält man übrigens auch durch Condensation des Resorcins mit anderen Dicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen ähnlich wie in der Orthophtalsäure gestellt sind (Weinsäure, Citronensäure etc.). Aber man erhält sie auch schon durch Erhitzen des Resorcins für sich mit Condensationsmitteln[3] und darf daher die Fluoresceïnreaction zum Nachweis von Orthodicarbonsäuren nur mit grosser Vorsicht benutzen.

Phenole, welche die Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten, können ferner schon durch Kochen mit Lösungen von Alkalibicarbonaten im offenen Gefäss in Oxycarbonsäuren verwandelt werden:

$$C_6H_4(OH)_2 + KHCO_3 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2K + H_2O,$$

während diese Reaction bei anderer gegenseitiger Stellung der Hydroxylgruppen Erhitzen unter Druck erfordert[4].

Von grossem theoretischen Interesse ist das Verhalten, welches Metadioxybenzole bei der Alkylirung zeigen[5]. Die Reaction besteht hier nicht etwa nur in einer einfachen Aetherificirung der Hydroxylgruppen, z. B.:

$$C_6H_4(O \cdot Na)_2 + 2\,C_2H_5J = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2 + 2\,NaJ;$$

vielmehr entstehen nach den Untersuchungen von Herzig u. Zeisel neben den normalen Aethern Produkte, welche mehrere Alkylgruppen

[1] Baeyer, Ann. **183**, 1 (1876).

[2] Vgl. Knecht, Ann. **215**, 83 (1882). Ber. **15**, 1070 (1882).

[3] Vgl.: Wittenberg, J. pr. [2] **24**, 125 (1881). — Fraude, Ber. **14**, 2558 (1881). — Collie, Journ. Soc. **63**, 961 (1893). — v. Rothenburg, J. pr. [2] **51**, 579 (1895). — Lefèvre, Bull. [3] **15**, 901 (1896).

[4] v. Kostanecki, Ber. **18**, 3202 (1885)

[5] Herzig u. Zeisel, Monatsh. **10**, 144 (1889); **11**, 291 (1890). — Kraus, Monatsh. **12**, 191, 368 (1891). — Vgl. auch Ciamician u. Silber, Ber. **26 Ref.**, 18 (1893). — Vgl. ferner auch Hostmann, Zur Kenntniss des Resorcindimethylesters, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1895.

eingeführt enthalten, aber in einer solchen Form, dass dieselben theilweise nicht mehr durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren eliminirt werden. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die Alkylgruppen theilweise an Kohlenstoff gebunden sind, und dass die Constitution der alkylirten Produkte mithin durch Formeln, wie z. B.:

```
            CH
         //    \
      HC          CO
      |           |          ,
$C_2H_5$·C          C($C_2H_5$)$_2$
         \\    /
            C
            |
          O·$C_2H_5$
```

auszudrücken ist.

In der Bildung solcher Produkte würde sich eine Tendenz der Metadioxybenzole, durch einen Bindungswechsel alicyclische Form anzunehmen (vgl. S. 84):

```
     CH                    CH                         CH
  //    \               //    \                    //    \
CH        C—OH        CH        C—OH             CH        CO
                 ——→  |         ||     ,  bezw.  |         |    ,
CH        CH          CH2       CH               CH2       CH2
  \\    /                \    /                     \    /
     C                     CO                         CO
     |
     OH
```

kenntlich machen. Diese Tendenz ist in hervorragendem Grade bei dem Phloroglucin, welches drei Hydroxylgruppen in der Metastellung zu einander enthält, vorhanden, wie S. 425—427 näher besprochen wird. Beim Resorcin ist sie indess immerhin noch nicht derart ausgeprägt, um dasselbe gegenüber dem typischen Reagens auf Carbonylgruppen — dem Hydroxylamin — reactionsfähig zu machen[1].

Mit dieser Tendenz steht es aber wohl auch im Zusammenhange, dass im Gegensatz zu einwerthigen Phenolen das Resorcin die Fähigkeit besitzt, schon bei Behandlung seiner siedenden wässerigen Lösung mit Natriumamalgam Wasserstoff aufzunehmen und in Dihydroresorcin:

```
      CH2                           CH2
   /      \                      /      \
CH2         C—OH              CH2         CO
|           ||       bezw.    |           |
CH2         CH                CH2         CH2
   \      /                      \      /
      CO                            CO
```

überzugehen[2] (Merling).

---

[1] Baeyer, Ber. **19**, 163 (1886).

[2] Ann. **278**, 20 (1893).

Resorcin[1] $C_6H_4(OH)_2$ (Metadioxybenzol, *1.3-Dioxybenzen*) wurde zuerst von HLASIWETZ u. BARTH[2] durch Schmelzen von Harzen (Galbanumharz etc.) mit Kali genommen; wegen seiner Aehnlichkeit mit dem schon vorher bekannten Orcin (vgl. S. 418) und seiner Entstehung aus Harzen erhielt es seinen Namen. Es entsteht durch die Kalischmelze[3] aus Benzoldisulfosäuren, Halogenbenzolsulfosäuren und Halogenphenolen, häufig unter Umlagerung (vgl. S. 134, 379). Für die technische Gewinnung[4] schmilzt man benzol-metadisulfosaures Natrium (vgl. S. 136) mit Aetznatron, löst die Schmelze im Wasser, säuert mit Salzsäure an, entzieht der Lösung das Resorcin durch Ausschütteln mit Aether, Benzol oder Amylalkohol und reinigt es schliesslich durch Destillation. Erwähnt sei endlich die Bildung von Resorcin durch Diazotiren von Meta-Amidophenol[5].

Resorcin krystallisirt aus Benzol in grossen, farblosen Nadeln, schmilzt[6] bei 119°, siedet bei 276·5°, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und schmeckt kratzend süsslich; 100 Thle. Wasser von 12·5° lösen 147·3 Thle. Resorcin. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung, welche auf Zusatz von Natriumacetat[7] verschwindet, und wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschiede von Brenzkatechin, vgl. S. 411); mit Bromwasser giebt sie einen dicken Niederschlag von Tribromresorcin; in der Wärme reducirt sie ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Beim Schmelzen von Resorcin mit einem grossen Ueberschuss von Aetznatron[8] entsteht neben Brenzkatechin und Diresorcin sehr reichlich Phloroglucin.

---

[1] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen noch: MALIN, Ann. **138**, 76 (1866). — WESELSKY, Ann. **162**, 273 (1872). — KOPP, Ber. **6**, 447 (1873). — BINDSCHEDLER, Monatsh. **5**, 168 (1884). — SCHIFF, Ann. **223**, 264 (1884). — BAEYER u. KOCHENDOERFER, Ber. **22**, 2194 (1889). — BORNTRAEGER, Ztschr. f. analyt. Chem. **29**, 573 (1890). — REUTHER, ebenda, **30**, 718 (1891). — NIETZKI, DIETZE u. MÄCKLER, Ber. **22**, 3020 (1889); **23**, 718 (1890); **24**, 3366 (1891). — DE FORCRAND, Ann. ch. [6] **30**, 65 (1893). — CAUSSE, Ann. ch. [7] **1**, 90 (1894). — KNAUER, Ber. **27**, 2566 (1894). — AUWERS u. HAYMAN, ebenda, 2804. — BEHRENS, Anleitung z. mikrochem. Analyse (Hamburg u. Leipzig, **1895**), S. 20. — HESSE, Ann. **289**, 61 (1895). — J. TRAUBE, Ann. **290**, 58 (1895). — GRIMAUX, Compt. rend. **121**, 88 (1895). — SNAPE, Journ. Soc. **69**, 99 (1896). — H. GOLDSCHMIDT u. GIRARD, Ber. **29**, 1237 (1896). — BERTRAND, Compt. rend. **122**, 1133 (1896). — SECRETANT, Bull. [3] **15**, 363 (1896).

[2] Ann. **130**, 354 (1864); **138**, 61 (1866); **139**, 77 (1866).

[3] KÖRNER, Ztschr. Chem. **1868**, 322. — GARRICK, Ztschr. Chem. **1869**, 549. — OPPENHEIM u. VOGT, Ann. Suppl. **6**, 376 (1868). — WOELZ, Ann. **168**, 90 (1873). — FITTIG u. MAGER, Ber. **7**, 1175 (1874); **8**, 362 (1875). — BARTH u. SENHOFER, Ber. **8**, 1483 (1875). — DEGENER, J. pr. [2] **20**, 309 (1879).

[4] Vgl.: BINDSCHEDLER u. BUSCH, Jb. **1878**, 1137. — MÜHLHÄUSER, Dingl. polytechn. Journ. **263**, 154 (1887).

[5] BANTLIN, Ber. **11**, 2101 (1878).

[6] CALDERON, Bull. **29**, 234 (1878).

[7] W. WISLICENUS, Ann. **291**, 174 (1896).

[8] BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 503 (1879).

Durch Chlorirung[1] giebt Resorcin als Endprodukt der Substitution Trichlorresorcin, darauf Additionsprodukte (Pentachlor- u. Heptachlor-Resorcin, vgl. auch S. 83), welche durch Zinnchlorür wieder in Trichlorresorcin zurückverwandelt werden:

```
           OH                                  OH
           |                                   |
           C                                   C
        /  |  \                             /     \
   H—C     |     C—H                  Cl—C           C—Cl
     |  \     /  |        ——→            |  \     /  |        — →
   H—C  /     \  C—OH                  H—C  /     \  C—OH
        \  |  /                             \  |  /
           C                                   C
           |                                   |
           H                                   Cl

          CO                                  CO
       /      \                            /      \
   ClC          CCl2                  Cl2C          CCl2
     |           |        ——→            |           |
    HC          CO                    HClC          CO
       \      /                            \      /
         CCl2                                CCl2
```

Unter den Substitutionsprodukten des Resorcins sei ferner die der Pikrinsäure ähnliche und als Sprengstoff verwendbare **Styphninsäure**[2] $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$ (Trinitroresorcin, *1.3.5-Trinitro-2.4-dioxy-benzen*) — Schmelzpunkt 175·5° — erwähnt, welche durch Nitrirung von Resorcin bezw. Resorcinsulfosäure (vgl. auch S. 464), aber auch durch Behandlung von manchen Harzen, Farbholzextracten etc. mit Salpetersäure erhalten wird.

Bei der Combination des Resorcins mit Diazobenzol[3] entsteht zunächst **Benzol-azo-resorcin** (Sudan G, zum Färben von Spirituslacken, Kerzen etc. verwendet):

```
C6H5—N=N—⟨benzene ring⟩—OH
              |
              OH
```

— zwei Modificationen vom Schmelzpunkt 161° und 170° bildend, die in einander

---

[1] Zincke u. Rabinowitsch, Ber. **23**, 3766 (1890); **24**, 912 (1891).

[2] Böttger u. Will, Ann. **58**, 269 (1846). — Erdmann, Ann. **60**, 245 (1846). — Bothe, Ann. **72**, 311 (1849). — Stenhouse, Ann. **141**, 224 (1866). Jb. **1871**, 477. — Schreder, Ann. **158**, 244 (1871). — Gorup, Ann. **183**, 336 (1876). — Griess, Ber. **7**, 1223 (1874). — Bantlin, Ber. **11**, 2101, 2105, 2107 (1878). — Merz u. Zetter, Ber. **12**, 681, 2035 (1879). — Benedikt u. v. Hübl, Monatsh. **2**, 326 (1881). — Henriques, Ann. **215**, 343 (1882). — Nölting u. Collin, Ber. **17**, 259 (1884). — v. Kostanecki u. Feinstein, Ber. **21**, 3119 (1888). — v. Romburgh, Rec. trav. chim. **7**, 6 (1888). — Wender, Ber. **22 Ref.**, 690 (1889). — Hauff, Ber. **27 Ref.**, 952 (1894); **28 Ref.**, 215 (1895). — Tschirch u. Luz, Arch. f. Pharm. **233**, 561 (1895).

[3] Baeyer u. Jäger, Ber. **8**, 151 (1875). — Typke, Ber. **10**, 1576 (1877). — Wallach u. B. Fischer, Ber. **15**, 22, 2814 (1882). — C. Liebermann u. v. Kostanecki, Ber. **17**, 880 (1884). — Will u. Pukall, Ber. **20**, 1121 (1887). — Pukall, ebenda, 1145. — Heumann u. Oeconomides, ebenda, 905. — B. Fischer u. Wimmer, ebenda, 1577. — v. Kostanecki, Ber. **21**, 3114 (1888). — Jacobson u. Schenke, Ber. **22**, 3239 (1889). — H. Goldschmidt u. Pollak, Ber. **25**, 1340 (1892).

übergeführt werden können, alkalilöslich; vielleicht bildet sich daneben in kleiner Menge die Orthoverbindung:

—OH
OH
$N{=}N \cdot C_6H_5$

Durch Eintritt eines zweiten Benzol-azo-restes entsteht entweder

$N_2 \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot N_2$— —OH
OH

symm. Resorcindisazobenzol
Schmelzpunkt: 213—215°,
alkalilöslich

oder

$C_6H_5 \cdot N_2$— —OH
OH $N_2 \cdot C_6H_5$

benachb. Resorcindisazobenzol
Schmelzpunkt: 220—222°,
nur in stärkerem Alkali löslich,

jenachdem bei der Reaction überschüssiges kaustisches oder kohlensaures Alkali zugegen ist.

Resorcin findet praktische Anwendung in der Farbstoff-Industrie als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Fluoresceïn, Eosin und anderen Phtaleïnfarbstoffen; als Componente zur Herstellung von Azofarbstoffen hat es keine erhebliche Bedeutung. In beschränktem Mass findet es pharmaceutische Verwendung als antiseptisches Mittel. Durch seine technisch-synthetische Darstellung ist es zur Zeit sehr leicht zugänglich, während es früher nur mühsam zu erhalten war.

Die drei Homologen (Dioxytoluole), welche sich durch Einführung einer Methylgruppe von dem Resorcin ableiten lassen:

I. OH, CH_3, OH

II. OH, OH, CH_3

III. OH, CH_3, OH,

sind sämmtlich bekannt.

Unter ihnen ist die Verbindung von der Formel I — das **Orcin**[1] $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ *(Methyl-1-dioxy-3.5-benzen)* — die wichtigste, weil sie zu

[1] Robiquet, Ann. ch. **42**, 236 (1829). — Dumas, Ann. **27**, 140 (1838). — Schunck, Ann. **54**, 269 (1845). — Stenhouse, Ann. **68**, 99 (1848); **149**, 290 (1868). — Hesse, Ann. **117**, 323 (1860). — Luynes, Ann. ch. [4] **6**, 184 (1865). — Hlasiwetz u. Barth, Ann. **134**, 288 (1865). — Lamparter, Ann. **134**, 256 (1865). — Luynes, Jb. **1871**, 480. — Vogt u. Henninger, Ann. **165**, 362 (1873). — Reymann, Ber. **8**, 790 (1875). — H. Schwarz, Ber. **13**, 543 (1880). — Tiemann u. Streng, Ber. **14**, 1999 (1881). — Neville u. Winther, Ber. **15**, 2984 (1882). — Barth u. Schreder, Monatsh. **3**, 645 (1882). — Cornelius u. v. Pechmann, Ber. **19**, 1446 (1886). — Nietzki u. Maeckler, Ber. **23**, 718 (1890). — Seyewetz, Compt. rend. **113**, 265 (1891). — Zincke u. v. d. Linde, Ber. **26**, 311 (1893). — Collie u. Myers, Journ. soc. **63**, 122 (1893). — de Forcrand, Ann. ch. [7] **4**, 275 (1895).

gewissen Naturstoffen, die auch praktische Bedeutung (vgl. S. 420) haben, in naher Beziehung steht. Das Orcin, welches Robiquet 1829 bei der Untersuchung einer früher „Lichen orcina“ genannten Flechte entdeckte, entsteht nämlich durch Spaltungsprocesse aus verschiedenen Substanzen — Lecanorsäure, Erythrin etc. —, welche sich in Flechtenarten (Roccella, Lecanora, Variolaria) finden; so geht es z. B. aus dem Erythrin (vgl. Bd. I, S. 603—604) hervor, indem dieses sich in Erythrit und Orsellinsäure spaltet, und letztere unter Kohlensäureverlust in Orcin übergeht:

$$C_6H_2(CH_3)(OH)_2\cdot CO_2H \quad - CO_2 \; = \; C_6H_3(CH_3)(OH)_2.$$

Auf mehreren synthetischen Wegen ist es aus Toluolderivaten erhalten. Interessant ist seine Synthese aus einem aliphatischen Körper — dem Acetondicarbonsäureester (vgl. Bd. I, S. 989); durch Erhitzen desselben mit Natrium erhält man zunächst die Natriumverbindung eines Dioxyphenylessigdicarbonsäureesters — ein Vorgang, den man etwa folgendermassen formuliren kann:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CO-CH_2 \\ \qquad CO \\ \qquad CH_2 \\ \qquad\quad CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CO-CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} \quad - H_2O - C_2H_5\cdot OH$$

$$= \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CO-C \\ \quad CO \quad C-CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \quad | \qquad | \\ \quad CH_2 \quad CH-CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \qquad CO \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CO-C \\ OH-C \quad C-CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H \\ \quad \| \qquad | \\ H-C \quad C-CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \qquad C-OH \end{array};$$

durch Verseifung dieses Esters entsteht nun unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Carboxylgruppen die Dioxyphenylessigsäure, welche bei der trockenen Destillation ihres Silbersalzes unter Abspaltung von Kohlensäure Orcin liefert:

$$C_6H_3(OH)_2\text{—}CH_2\cdot CO_2H \;\; - CO_2 \; = \; C_6H_3(OH)_2\text{—}CH_3.$$

Orcin krystallisirt in wasserhaltigen Prismen, beginnt im wasserhaltigen Zustand bei ca. 56° zu schmelzen, schmilzt wasserfrei bei 106·5—108°, giebt mit Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung und liefert mit Phtalsäureanhydrid die Fluoresceïn-Reaction nicht. Beim Erwärmen seiner Lösung mit Aetzalkalien und Chloroform giebt es eine purpurrothe, dann feuerrothe Flüssigkeit, die beim Verdünnen sehr stark grüngelb fluorescirt (sogenannte „Homofluoresceïn-Reaction“).

Aus den oben erwähnten Flechten — namentlich Lecanora tinctoria und Roccella tinctoria — bereitet man, indem man sie in zerkleinertem Zustand mit verdünntem Ammoniak (früher faulem Harn) zusammenbringt und der oxydirenden Wirkung der Luft aussetzt, den „Orseille-Farbstoff", welcher zur Erzeugung von blaustichig rothen Färbungen auch heute noch zur Zeit der künstlichen Farbstoffe für die Wollfärberei viel benutzt wird; das wirksame Princip desselben ist das **Orceïn**[1] — ein stickstoffhaltiger, rother Farbkörper, welcher neben anderen Produkten bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin entsteht. Aus denselben Farbflechten erhält man durch längere Gährung bei Gegenwart von Kalk, Pottasche und Ammoniak den Lakmus-Farbstoff.

Kresorcin[2] $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (*Methyl-1-dioxy-2.4-benzen*, vgl. Formel II auf S. 418) schmilzt bei bei 102—104°, siedet bei 267—270° und giebt die Fluoresceïn-Reaction. — ***Methyl-1-dioxy-2.6-benzen***[3] (Formel III auf S. 418) schmilzt bei 63—66° und zeigt gleichfalls die Fluoresceïn-Reaction.

p-Xylorcin[4] $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$ (β-Orcin, *Dimethyl-1.4-dioxy-3.5-benzen*) entsteht durch Spaltung aus der Barbatinsäure, welche in gewissen Flechten sich findet, schmilzt bei 163° und siedet bei 277—280°.

C. Para-Dioxybenzole oder Hydrochinone.

Die Para-Dioxyderivate der Benzolkohlenwasserstoffe haben die Eigenschaft, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln unter Verlust der beiden Hydroxyl-Wasserstoffatome in Verbindungen überzugehen, welche der eigenartigen Klasse der Chinone angehören, z. B.:

$$C_6H_4(OH)_2 + O = H_2O + C_6H_4O_2$$

(Strukturformeln: Hydrochinon (Benzolring mit OH in Para-Stellung, H—C an den übrigen Stellen) + O = H_2O + Chinon (CO, CH=CH, CH=CH, CO im Ring)) (vgl. S. 439);

aus diesen S. 438 ff. näher besprochenen Chinonen, welche durch Färbung, Flüchtigkeit und Geruch ausgezeichnet sind, entstehen sie wieder

[1] Robiquet, Ann. **15**, 289 (1835). — Kane, Ann. **39**, 25 (1841). — C. Liebermann, Ber. **7**, 247 (1874); **8**, 1649 (1875). — Zulkowsky u. Peters, Monatsh. **11**, 227 (1890).

[2] Blomstrand u. Hakansson, Ber. **5**, 1087 (1872). — Knecht, Ann. **215**, 92 (1882). — Wallach, Ber. **15**, 2835 (1882). — Neville u. Winther, ebenda, 2981. — v. Kostanecki, Ber. **18**, 3203 (1885). — Nölting, Ber. **19**, 136 (1886).

[3] Ullmann, Ber. **17**, 1963 (1884).

[4] Stenhouse, Ann. **68**, 104 (1848). — Menschutkin, Bull. **2**, 428 (1864). — Lamparter, Ann. **134**, 248 (1865). — Stenhouse u. Groves, Ann. **203**, 285 (1880). — v. Kostanecki, Ber. **19**, 2318 (1886).

sehr leicht unter der Einwirkung von gelinden Reductionsmitteln, z. B. schwefliger Säure. Dieser Beziehungen wegen nennt man sie „Hydrochinone".

Da die Chinone direct aus Monaminen durch Oxydation mit kaltem Chromsäuregemisch gewonnen werden können (vgl. S. 171, 221, 440), so bildet die Oxydation der Monamine mit daran anschliessender Reduction der Chinone eine allgemeine Darstellungsmethode der Hydrochinone[1]; die Isolirung der Chinone ist hierfür nicht nothwendig.

Beispiel: Darstellung von Hydrochinon aus Anilin. Man löst 25 g Anilin in einer Mischung von 200 g reiner concentrirter Schwefelsäure und 600 ccm Wasser, kühlt die Lösung auf ca. 5° ab und lässt unter fortdauerndem Umrühren eine Lösung von 25 g Natriumbichromat in 100 g Wasser hinzufliessen, wobei man durch gute Kühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Nachdem das Gemisch bis zum nächsten Morgen an einem kühlen Ort gestanden hat, giebt man — wiederum unter Rühren und Kühlung — eine Lösung von 50 g Natriumbichromat in 200 g Wasser zu und lässt dann etwa 4—5 Stunden stehen. Nun leitet man so lange schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht und auch nach einigem Stehen den Geruch beibehält, lässt 1—2 Stunden stehen und schüttelt dann mehrmals mit Aether aus. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt nun das Hydrochinon, das nach dem Abpressen auf Thon durch Krystallisation aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt wird.

Der einfachste hierher gehörige Körper, dessen gewöhnliche Darstellungsmethode soeben angegeben wurde, ist das **Para-Dioxybenzol**[2] $C_6H_4(OH)_2$ *(1.4-Dioxybenzen)*; es wird meist schlechtweg **Hydrochinon** genannt und ist zuerst von Caventou u. Pelletier durch trockene Destillation der Chinasäure erhalten, von Wöhler[3] näher untersucht. Natürlich gebildet findet sich das Hydrochinon im „Zuckerbusch", einem in Südafrika weit verbreiteten Strauch, — und zwar in einer Menge von 2—5 % in den verschiedenen Theilen desselben[4]. Es kann aus Phenol durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpersulfat-Lösung[5], aus p-Jod-

---

[1] Nietzki, Ber. **10**, 1934 (1877); **19**, 1467 (1886). Ann. **215**, 125 (1882).

[2] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen noch: Hesse, Ann. **114**, 297 (1860); **200**, 241 (1880). — Wölz, Ann. **168**, 91 (1873). — Hlasiwetz u. Habermann, Ann. **175**, 67 (1874). — Ekstrand, Ber. **11**, 713 (1878). — Baumann u. Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 156 (1879). — Baumann, ebenda, **6**, 190 (1882). — Seyewetz, Compt. rend. **113**, 264 (1881). — Knauer, Ber. **27**, 2568 (1894). — Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse (Hamburg u. Leipzig, **1895**), S. 20. — J. Traube, Ann. **290**, 57 (1895). — Peratoner u. Genco, Ber. **28** Ref., 72 (1895). — H. Goldschmidt u. Girard, Ber. **29**, 1237 (1896). — Liebmann, Chem. Centralbl. **1896 I**, 804. — Bertrand, Compt. rend. **120**, 267 (1895); **122**, 1133 (1896). Bull. [3] **13**, 362 (1895). — Snape, Journ. Soc. **69**, 99 (1896). — Astre, Compt. rend. **121**, 328 (1896). — Secretant, Bull. [3] **15**, 361 (1896).

[3] Ann. **51**, 145 (1844).

[4] Hesse, Ann. **290**, 319 (1896).

[5] Chem. Fabrik (vorm. E. Schering), D. R. Pat. Nr. 81 068, Ber. **28** Ref., 666 (1895).

phenol[1] durch Schmelzen mit Kali, aus p-Diazophenolsulfat[2] durch Kochen mit wässeriger Schwefelsäure erhalten werden. Von Interesse ist auch seine Bildung durch Hydrolyse des natürlich vorkommenden Glucosids „Arbutin"[3] (vgl. dort) und durch elektrolytische Oxydation des Benzols[4] (in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung). Der Dioxyterephtalsäureester, dessen Synthese aus Bernsteinsäure S. 81 erläutert wurde, ist ein Hydrochinondicarbonsäureester und kann durch Abspaltung der Carboxäthylgruppen in Hydrochinon übergeführt werden; auch bei der trockenen Destillation von bernsteinsauren Salzen entstehen kleine Mengen von Hydrochinon[5].

Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen, schmilzt bei 169—170°, siedet unzersetzt und schmeckt schwach süsslich; 100 Thle. einer bei 15° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 5·85 Thle. Hydrochinon. Durch Eisenchlorid wird es zu Chinhydron und Chinon oxydirt. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag (Unterschiede von Brenzkatechin und Resorcin). In alkalischer Lösung bräunt es sich an der Luft; es reducirt Fehling'sche Lösung, sowie ammoniakalisches Silbernitrat. Seines Reductionsvermögens wegen wird es als photographischer Entwickeler verwendet.

Einige Substitutionsprodukte des Hydrochinons seien wegen ihrer eigenthümlichen Bildungsweisen erwähnt. Chlorhydrochinon bildet sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinon (Näheres vgl. S. 442):

$$C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2.$$

Beim längeren Stehen des „Hydrochinon-Entwickelers" (5 g Hydrochinon und 25 g Na_2SO_3 in 300 ccm Wasser) an der Luft entsteht eine Hydrochinondisulfosäure[6]:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Na_2SO_3 + O_2 = C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 + 2NaOH.$$

Trägt man Chinon in eine wässerige Lösung von Benzolsulfinsäure, so entsteht Phenyl-dioxyphenyl-sulfon[7]:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5\cdot SO_2H = C_6H_3(SO_2\cdot C_6H_5)(OH)_2.$$

Durch Oxydation von Ortho-Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammon entsteht Nitrohydrochinon[8] $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$ (Schmelzpunkt 133—134°).

Die **Homologen des Hydrochinons** werden meist mit Namen belegt, die an den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff anklingen, z. B. Toluhydrochinon $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, Xylohydrochinon $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$ etc.

[1] Körner, Ztschr. Chem. **1866**, 662, 731.
[2] Weselsky u. Schuler, Ber. **9**, 1159 (1876). — Vgl. auch H. Salkowsky, Ber. **7**, 1010 (1874).
[3] Kawalier, Ann. **84**, 358 (1852). — Strecker, Ann. **107**, 228 (1858). — Hlasiwetz u. Habermann, Ann. **177**, 334 (1875).
[4] Gattermann u. Friedrichs, Ber. **27**, 1942 (1894).
[5] Richter, J. pr. [2] **20**, 206 (1879).
[6] Storch, Ber. **27 Ref.** 74 (1894).
[7] Hinsberg, Ber. **27**, 3259 (1894); vgl. auch Ber. **28**, 1315 (1895).
[8] Elbs, J. pr. [2] **48**, 179 (1893).

Sie sind zugleich mit den entsprechenden Chinonen in der Tabelle Nr. 57 auf S. 445 zusammengestellt. Hervorgehoben sei die Bildung des **Toluhydrochinons** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ *(Methyl-1-dioxy-2.5-benzen)* in Folge einer sehr merkwürdigen Atomverschiebung aus p-Tolylhydroxylamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ durch Einwirkung heisser verdünnter Schwefelsäure[1].

II. Dreiwerthige Phenole.

Die drei der Theorie nach möglichen Trioxybenzole sind sämmtlich bekannt:

Pyrogallol	Oxyhydrochinon	Phloroglucin
OH, OH, OH (1.2.3)	OH, OH, OH (1.2.4)	OH, OH, OH (1.3.5)

Pyrogallol[2] $C_6H_3(OH)_3$ (Pyrogallussäure, *1.2.3-Trioxybenzen*) wurde zuerst 1786 von SCHEELE durch Destillation der Gallussäure erhalten; diese auf einer Kohlensäure-Abspaltung beruhende Bildung[3,4]:

$$C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H \;-\; CO_2 \;=\; C_6H_3(OH)_3$$

dient auch heute am zweckmässigsten zur Gewinnung des Pyrogallols, welche fabrikmässig betrieben wird. Pyrogallol stellt leichte, weisse Blättchen oder Nadeln dar, schmilzt[4] bei 132°, löst sich in ca. 2 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und ist giftig[5]. Seine wichtigste Eigenschaft ist seine Sauerstoffgier; alkalische Lösungen von Pyrogallol absorbieren rasch freien Sauerstoff, indem sie sich stark bräunen, und werden daher in der Gasanalyse zur Sauerstoffbestimmung benutzt; die Absorption[6] beruht auf einem Oxydationsprocess des Pyrogallols, bei dem sich unter

---

[1] BAMBERGER, Ber. **28**, 246 (1895).

[2] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen noch: RÖSING, Compt. rend. **44**, 1149 (1857). — SCHÖNBEIN, Ztschr. f. analyt. Chem. **1**, 319 (1862). — PETERSEN u. BAEHR-PREDARI, Ann. **157**, 136 (1871). — JACQUEMIN, Compt. rend. **77**, 593 (1873); **78**, 1155 (1874). — BARTH, Monatsh. **5**, 596 Anm. (1884). — NASSE, Ber. **17**, 1166 (1884). — CAZENEUVE u. LINOSSIER, Bull. **44**, 110 (1885). — HERZIG u. ZEISEL, Monatsh. **10**, 150 (1889). — BERTRAND, Compt. rend. **120**, 267 (1895); **122**, 1133 (1896). — GODEFFROY, Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **1895**, 154. — J. TRAUBE, Ann. **290**, 59 (1895). — BEHRENS, Anleitung z. mikrochem. Analyse organ. Verbindungen (Hamburg u. Leipzig, **1895**), S. 24.

[3] BRACONNOT, Ann. **1**, 26 (1832). — PELOUZE, Ann. **10**, 156, 159, 165 (1834). — LIEBIG, Ann. **101**, 48 (1857). — LUYNES u. ESPERANDIEU, Ztschr. Chem. **1865**, 702. — THORPE, Jb. **1881**, 558.

[4] CAZENEUVE, Compt. rend. **114**, 1485 (1892).

[5] PERSONNE, Compt. rend. **69**, 749 (1869). — Vgl.: BAUMANN u. HERTER, Ztschr. f. physiol. Chem. **1**, 249 (1877). — Vgl. auch GIBBS u. REICHERT, Ber. **27** Ref., 802 (1894).

[6] Vgl.: CALVERT, CLOËZ u. BOUSSINGAULT, Ann. **130**, 248 (1864). — WEYL u. ZEITLER, Ann. **205**, 255 (1880). — WEYL u. GOTH, Ber. **14**, 2659 (1881).

anderen Produkten Kohlensäure, Essigsäure, auch etwas Kohlenoxyd bildet, welch' letzteres bei der Gasanalyse zu berücksichtigen ist. Die Sauerstoffgier bedingt natürlich auch stark reducirende Eigenschaften: Gold-, Silber- und Quecksilberoxydul-Lösungen werden von Pyrogallol reducirt. Diesen reducirenden Wirkungen verdankt das Pyrogallol seine Anwendung als photographischer Entwickeler sowie als Heilmittel in der Dermotherapie. Auch wird es in der Farbstoffindustrie benutzt, dient z. B. zur Herstellung des Galleïns und Coeruleïns.

Der Dimethyläther des Pyrogallols $C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)_2$ — Schmelzpunkt 51—52°, Siedepunkt 253° — sowie die Dimethyläther eines Methylpyrogallols $CH_3\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$ *(Methyl-1-oxy-4-dimethoxy-3.5-benzen)* und eines Propylpyrogallols oder Isopropylpyrogallols $C_3H_7\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$ *(Propyl-* [bezw. *Methoäthyl-*] *1-oxy-4-dimethoxy-3.5-benzen)* finden sich nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann[1] im Buchenholztheer; auch der Monomethyläther des Propylpyrogallols $C_3H_7\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ ist im Buchentheer und Birkenrindentheer constatirt[2]. Ein Methylpyrogalloldimethyläther, welcher mit dem im Buchenholztheer vorkommenden isomer ist, wurde ferner bei dem Abbau des Glucosids der Veilchenwurzel (Iridin) erhalten und daher Iridol[3] *(Methyl-1-oxy-3-dimethoxy-4.5-benzen)* genannt. Von Interesse ist das Verhalten dieser Verbindungen bei der Oxydation; aus dem Pyrogalloldimethyläther entsteht ein Diphenylderivat — das Coerulignon (s. dort):

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\end{cases}\longrightarrow\begin{matrix}C_6H_2\begin{cases}O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\\O\end{cases}\\ \Big| \qquad\qquad \Big| \\ C_6H_2\begin{cases}O\\O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\end{cases}\end{matrix},$$

aus dem Dimethyläther des Propylpyrogallols das Dimethoxychinon (vgl. S. 452):

$$CH_3\cdot O-C_6H_2(C_3H_7)(OH)-O\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot O-C_6H_2(O)(O)-O\cdot CH_3$$

Oxyhydrochinon[4] $C_6H_3(OH)_3$ *(1.3.4-Trioxybenzen)* ist durch Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron erhalten und bisher verhältnissmässig wenig untersucht. Es krystallisirt aus Aether in mikroskopischen Täfelchen, schmilzt bei 140·5° und ist in wässeriger Lösung äusserst empfindlich.

---

[1] Ber. 8, 66 (1875); 11, 329 (1878); 12, 1371 (1879). — Vgl. auch: Reichenbach, Ann. 8, 224 (1833). — Niederist, Monatsh. 4, 487 (1883). — Will, Ber. 21, 2020 (1888). — v. Goedike, Ber. 26, 3045 (1893).

[2] Pastrovich, Monatsh. 4, 182 (1883).

[3] de Laire u. Tiemann, Ber. 26, 2018 (1893). — Nickel, Cöthener Chem.-Ztg. 18, 531 (1894).

[4] Barth u. Schreder, Monatsh. 4, 176 (1883); 5, 589 (1884). — Herzig u. Zeisel, Monatsh. 9, 149 (1888).

Das **Phloroglucin**[1] $C_6H_3(OH)_3$ *(1.3.5-Trioxybenzen)* dagegen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es wurde zuerst aus Phloretin durch Schmelzen mit Kali hergestellt und erhielt dieser Herkunft und seines süssen Geschmacks wegen den Namen. Man ist ihm sehr häufig bei der Zersetzung von Pflanzenstoffen begegnet[2]; für seine Gewinnung[3] benutzt man wohl am besten seine reichliche Bildung beim Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron (vgl. S. 366, 416). Man erhält es ferner aus Benzoltrisulfosäure (vgl. S. 135 u. 136), sowie aus symmetr. Dibromphenol durch die Kalischmelze[4]. Eine von aliphatischen Verbindungen ausgehende Synthese wird durch den Phloroglucintricarbonsäureester vermittelt, welcher einerseits aus Malonsäureester entsteht (vgl. Bd. I, S. 653), andererseits durch Schmelzen mit Kali unter Abspaltung der Carboxäthylgruppen in Phloroglucin übergeht[5].

Das Phloroglucin krystallisirt aus Wasser in farblosen Tafeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten und das Krystallwasser bei 100° verlieren; wasserfrei schmilzt[6] es bei raschem Erhitzen zwischen 217° und 219°. In concentrirter Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung; es reducirt Fehling'sche Lösung und absorbirt in alkalischer Lösung freien Sauerstoff[7]. Verdünnte Phloroglucin-Lösungen färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth — ein Verhalten, welches als Reaction auf Holzsubstanz (vgl. Bd. I, S. 934) benutzt werden kann[8]. Im Gegensatz zu Pyrogallol ist Phloroglucin nicht giftig[9].

Das Phloroglucin bildet das classische Beispiel für die interessante Erscheinung der Desmotropie bei Phenolen (vgl. S. 84, 415). Die Fähig-

[1] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen noch: Hlasiwetz, Ann. **119**, 199 (1861). — Weselsky, Ber. **8**, 967 (1875); **9**, 216 (1876). — Barth, Monatsh. **5**, 596 Anm. (1884). — Lindt, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 260 (1887). — Cazeneuve u. Hugounencq, Bull. **49**, 339 (1888). — Combes, Compt. rend. **118**, 1339 (1894). Bull. [3] **11**, 716 (1894). — Herzig u. Pollak, Monatsh. **15**, 700 (1894). — Bertrand, Compt. rend. **122**, 1133 (1896). — Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse organ. Verbindungen (Hamburg u. Leipzig, **1895**), S. 24. — J. Traube, Ann. **290**, 59 (1895). — Councler, Cöthener Chem. Ztg. **20**, 585, 599 (1896).

[2] Hlasiwetz (mit Barth u. Pfaundler), Ann. **96**, 120 (1855); **112**, 98 (1859); **127**, 357 (1863); **134**, 118, 283 (1865); **138**, 69, 190 (1866); **143**, 296 (1867). — Benedikt, Ann. **185**, 114 (1877). — Barth u. Schreder, Monatsh. **3**, 649 (1882). — Will, Ber. **18**, 1322 (1885). — A. G. Perkin, Journ. Soc. **69**, 801 (1896). — Herzig, Ber. **29**, 1013 (1896).

[3] Barth u. Schreder, Ber. **12**, 503 (1879). — Tiemann u. Will, Ber. **14**, 953 (1881). — Herzig u. Zeisel, Monatsh. **9**, 882 (1888); **10**, 767 (1889). — Skraup, Monatsh. **10**, 723 (1889).

[4] Barth u. Schreder, Ber. **12**, 422 (1879). — Blau, Monatsh. **7**, 632 (1886).

[5] Baeyer, Ber. **18**, 3458 (1885). [6] Baeyer, Ber. **19**, 2186 (1886).

[7] Weyl u. Goth, Ber. **14**, 2673 (1881).

[8] Vgl. Dingler's polytechn. Journal **227**, 397, 584; **228**, 173 (1878).

[9] Andeer, Ber. **17** **Ref.**, 334 (1884). — Vgl. auch Gibbs u. Reichert, Ber. **27** **Ref.**, 802 (1894).

keit des Phloroglucins, bei gewissen Vorgängen, nicht wie ein aromatisches Phenol, sondern wie ein hydroaromatisches Keton zu reagiren:

```
             H
             |
             C                              CH2
          //   \                          /     \
  OH—C           C—OH      ——→          CO       CO
      |          ||                     |         |      ,
   H—C           C—H                    CH2      CH2
        \\     /                          \      /
             C                               CO
             |
             OH
```

wurde von Baeyer zuerst bei der Untersuchung seines Verhaltens gegen Hydroxylamin aufgefunden und ist dann durch mehrere Untersuchungen noch illustrirt worden.

Dass das Phloroglucin in der Phenolform reagiren kann, ergiebt sich daraus, dass es beim Erhitzen mit Phenylisocyanat (vgl. S. 195) in Benzollösung ein Tricarbanilidoderivat $C_6H_3(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$ liefert[1] und bei der Alkylirung unter geeigneten Bedingungen in Trialkyläther[2] $C_6H_3(O \cdot R)_3$ übergeht, welche die Alkylgruppen an Sauerstoff gebunden enthalten.

Allein andererseits erweist es sich als ein Triketon, indem es mit Hydroxylamin unter Bildung eines Trioxims *(Trioxim des Cyclohexantrions)* — sandiges, farbloses Krystallpulver, das bei 140° sich schwarz färbt und bei 155° ziemlich heftig mit rother Flamme explodirt, — reagirt[3]:

```
                   CH2
                 /     \
   OH·N:C               C:N·OH
          |             |
         CH2           CH2          .
             \        /
                 C
                 ¨
               N·OH
```

Mit Phenylhydrazin tritt Phloroglucin zunächst zu einer salzartigen Verbindung zusammen, die bei längerem Stehen unter Alkohol aber in das S. 403 beschriebene Phenoldishydrazobenzol übergeht[4]; auch diese Reaction ist wohl im Sinne der daselbst gegebenen Gleichung derart zu erklären, dass das Phloroglucin zunächst in der Ketonform reagirt, und darauf das als primäres Reactionsprodukt gebildete Hydrazon einen Bindungswechsel erfährt. Auch die Leichtigkeit, mit welcher

---

[1] H. Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 269 (1890).

[2] Benedikt, Ann. **178**, 97 (1875). — Will u. Albrecht, Ber. **17**, 2107 (1884); **21**, 603 (1888). — Herzig u. Zeisel, Monatsh. **9**, 218 Anm. (1888). — Ciamician u. Silber, Ber. **25**, 1123 (1892). — Hesse, Ann. **276**, 328 (1893).

[3] Baeyer, Ber. **19**, 159 (1886).

[4] Baeyer u. Kochendoerfer, Ber. **22**, 2189 (1889).

concentrirtes wässeriges Ammoniak auf Phloroglucin reagirt[1], — schon beim Stehen in der Kälte entsteht Amidoresorcin $C_6H_3(OH)_2(NH_2)$ (Phloramin, *Amino-1-dioxy-3.5-benzen*), bei längerem Stehen Diamidophenol $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$ *(Diamino-1.3-oxy-5-benzen)* — erscheint für ein Keton verständlicher als für ein Phenol.

Besonders schlagend beweist das Verhalten des Phloroglucins bei der Alkylirung[2] mit Jodalkylen in Gegenwart von alkoholischem Alkali die Neigung zum Uebergang in die Ketonform. Es entstehen tetra-, penta- und hexa-alkylirte Produkte, deren Alkylgruppen nicht durch Kochen mit Jodwasserstoff wieder abgespalten werden können und demnach nicht an Sauerstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden sind. Die dem Hexamethylphloroglucin z. B. hiernach zukommende Formel:

```
          C(CH3)2
         /       \
       CO         CO
       |          |
 (CH3)2C          C(CH3)2
         \       /
            CO
```

wird ferner dadurch bestätigt, dass es beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° in Kohlensäure, Diisopropylketon und Isobuttersäure gespalten wird:

```
CO —— C(CH3)2 — : — CO                      CO—CH(CH3)2                CO·OH
|                   |     + 2H2O   =    |                + CO2 +  |
C(CH3)2 — : — CO — : — C(CH3)2          CH(CH3)2                   CH(CH3)2
```

Dass Phloroglucin bei der Behandlung mit Natriumamalgam schon in kalter, wässeriger, neutral gehaltener Lösung sechs Wasserstoffatome aufnimmt, um in Phloroglucit *(Cyclohexantriol)*:

```
          CH2
         /    \
  CH(OH)      CH(OH)
    |            |
   CH2          CH2
      \        /
        CH(OH)
```

überzugehen[3], wird man gleichfalls als Aeusserung seiner Ketonfunktion betrachten dürfen.

Ueber die Einwirkung von Halogen[4] vgl. Bd. I, S. 868.

---

[1] Pollak, Monatsh. **14**, 401 (1893).

[2] Herzig u. Zeisel, Monatsh. **9**, 217, 882 (1888); **10**, 735 (1889); **14**, 376 (1893). — Margulies, Monatsh. **9**, 1045 (1888); **10**, 459 (1889). — Spitzer, Monatsh. **11**, 104, 287 (1890). — Ulrich, Monatsh. **13**, 245 (1892).

[3] W. Wislicenus, Ber. **27**, 357 (1894).

[4] Zincke u. Kegel, Ber. **22**, 1467 (1889); **23**, 230, 1706 (1890).

III. Vier- und sechs-werthige Phenole.

Die drei der Theorie nach möglichen **Tetraoxybenzole:**

sind theils als solche, theils in Form von Derivaten bekannt; sie beanspruchen namentlich wegen ihrer Beziehungen zu Naturprodukten Interesse.

Das ***1.2.3.4-Tetraoxybenzen***[1] (Apionol) ist die Stammsubstanz der Apiole (vgl. S. 437). Ein Dimethyl-methylenäther $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$ (Apion) entsteht aus dem Oxydationsprodukt des Petersilien-Apiols — der Apiolsäure — durch Kohlensäure-Abspaltung beim Erhitzen mit Schwefelsäure; er bildet farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt 79°. Die Orthostellung der nicht substituirten Wasserstoffatome ergiebt sich daraus, dass das Dinitroapion bei der Reduktion ein Diamidoapion liefert, welches die Reactionen eines Orthodiamins (vgl. S. 229 ff.) zeigt.

Das ***1.2.3.5-Tetraoxybenzen***[2] (Oxyphloroglucin) ist aus dem Reductionsprodukt der Pikrinsäure — dem Triamidophenol $C_6H_2(OH)(NH_2)_3$ (vgl. S. 383) — durch Auswechselung der Amidgruppen gegen Hydroxylgruppen erhalten; die Reaction gelingt durch längeres Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser, wobei zunächst salzsaures Trioxyamidobenzol $C_6H_2(OH_3)\cdot NH_2$ entsteht, das bei weiterem Erhitzen mit Wasser auf 150° auch die letzte Amidgruppe austreten lässt. Das 1.2.3.5-Tetraoxybenzen bildet haarfeine Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, wird durch Eisenchlorid vorübergehend zwiebelroth gefärbt und ist sehr zersetzlich. — Sein Monomethyläther $C_6H_2(O\cdot CH_3)(OH)_3$ *(Trioxy-1.3.5-methoxy-2-benzen)* entsteht durch Spaltung des in der Veilchenwurzel enthaltenen Glucosids Iridin und ist daher Iretol genannt. Er bildet weisse, bei 186° schmelzende Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Die Constitution des Iretols folgt daraus, dass es bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung Phloroglucin liefert; dem Phloroglucin ähnlich verhält es sich auch bei der Alkylirung (vgl. S. 427). Durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser liefert es Hexabromaceton.

Das ***1.2.4.5-Tetraoxybenzen***[3] ist aus Resorcin auf einem Wege gewonnen, der durch die folgende Zusammenstellung erläutert wird:

(vgl. S. 418)

[1] Ciamician u. Silber, Ber. **21**, 1630, 2129 (1888); **22**, 119, 2481 (1889); **23**, 2288 (1890); **29**, 1806 (1896).

[2] Will, Ber. **21**, 609, 2020 (1888). — de Laire u. Tiemann, Ber. **26**, 2015, 2024 (1893). — Nickel, Ber. **27 Ref.**, 515 (1894). — Oettinger, Monatsh. **16**, 248 (1895).

[3] Nietzki u. Fr. Schmidt, Ber. **21**, 2375 (1888). — Nietzki u. Rechberg, Ber. **23**, 1214 (1890).

Dioxychinon (S. 452)

(das Diamidoresorcin liefert durch Oxydation zunächst sogenanntes „Diimidoresorcin" $C_6H_6N_2O_2$, welches durch Behandlung mit Natronlauge in Dioxychinon übergeht; letzteres wird von saurer Zinnchlorürlösung in Tetraoxybenzen verwandelt). Es bildet silberglänzende Blättchen, schmilzt unscharf zwischen 215° und 220°, färbt sich an der Luft in wässeriger Lösung rasch braun und wird von Eisenchlorid sofort zu Dioxychinon oxydirt.

Das **Pentaoxybenzol** $C_6H(OH)_5$ ist weder als solches noch in Form von Derivaten bekannt[1].

Das **Hexaoxybenzol** $C_6(OH)_6$ *(Hexaoxybenzen)* konnten Nietzki u. Benckiser[2] synthetisch erhalten, indem sie vom Hydrochinon ausgingen, das Diacetylderivat des letzteren durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure in die sogenannte Nitranilsäure (vgl. S. 453) überführten, die Nitranilsäure zu Diamidotetraoxybenzol reducirten:

Nitranilsäure

endlich das Diamidotetraoxybenzol durch Oxydation mit Salpetersäure in Trichinoyl (vgl. S. 464) verwandelten, welch' letzteres nun bei der Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung das Hexaoxybenzol liefert:

Das Hexaoxybenzol bildet lange Nadeln, welche nicht völlig farblos erhalten werden konnten, färbt sich bei etwa 200° dunkelgrau, ohne zu schmelzen, löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser,

[1] Vergebliche Versuche zur Darstellung vgl.: Will, Ber. **21**, 610 (1888). — Nietzki u. Fr. Schmidt, Ber. **22**, 1661 (1889). — Vgl. auch Schiffer, Ber. **25**, 721 (1892).

[2] Ber. **18**, 499, 1833 (1885).

nur wenig in Alkohol, Aether und Benzol; die Lösungen nehmen an der Luft schnell rothviolette Farbe an. Silbernitrat wird schon in der Kälte augenblicklich reducirt. Von concentrirter Salpetersäure wird es zu Trichinoyl, durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Soda zu Tetraoxychinon oxydirt, beim Eindampfen mit verdünntem Kali in flacher Schale geht es in krokonsaures Kalium (vgl. S. 35) über. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat wird es in das Hexaacetylderivat[1] $C_6(O·CO·CH_3)_6$ — Schmelzpunkt 203° — verwandelt. — Besonders wichtig ist die Entdeckung von NIETZKI u. BENCKISER, dass das Hexaoxybenzol identisch ist mit einer Substanz, welche schon früher LERCH[2] durch Zersetzung des sogenannten **„Kohlenoxydkaliums“**[3] mit verdünnter Salzsäure bei Luftabschluss erhalten hatte. Das Kohlenoxydkalium, welches durch Einwirkung von trockenem Kohlenoxydgas auf geschmolzenes Kalium entsteht, ist demnach nichts anderes als das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols; bei seiner Bildung erfolgt die Synthese eines Benzolkerns aus sechs vorher isolirten Kohlenstoffatomen (vgl. S. 80). Diese interessante Substanz stellt eine graue krystallinische Masse dar, ist — frisch bereitet — durchaus ungefährlich, nimmt aber beim Liegen an der Luft unter noch nicht näher erkannten Bedingungen höchst explosive Eigenschaften an; sie ist der wesentlichste Bestandtheil der „schwarzen Masse“, welche früher bei der Darstellung des metallischen Kaliums als Nebenprodukt auftrat und unter Umständen zu heftigen Explosionen Anlass gab, während ihre Bildung jetzt gänzlich vermieden werden kann.

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Phenole mit ungesättigten Seitenketten.

Unter den Phenolen, welche sich von Benzolkohlenwasserstoffen mit ungesättigter Seitenkette ableiten, beanspruchen einige ein besonderes Interesse, weil sie im Pflanzenreich natürlich gebildet vorkommen oder zu pflanzlichen Produkten in naher constitutioneller Beziehung stehen (vgl. S. 111). In den ätherischen Oelen begegnet man häufig Phenolen oder Phenoläthern, deren Molecül die ungesättigte Gruppe C_3H_5— in den Benzolkern eingefügt enthält; zum Stammkohlenwasserstoff haben diese Verbindungen demnach eines der beiden *Propenylbenzene* (vgl. S. 112):

I. $C_6H_5—CH_2—CH{=}CH_2$ oder II. $C_6H_5—CH{=}CH—CH_3$.

---

[1] Vgl. auch MAQUENNE, Bull. **48**, 64 (1887).

[2] Ann. **124**, 20 (1862).

[3] GMELIN, Pogg. **4**, 35 (1825). — LIEBIG, Ann. **11**, 182 (1834). — HELLER, Ann. **24**, 2 (1837). — BRODIE, Ann. **113**, 358 (1860).

Die Kenntniss dieser theilweise auch praktisch wichtigen, ungesättigten Phenole und Phenoläther ist namentlich in den letzten Jahren durch Untersuchungen von CIAMICIAN u. SILBER, EYKMAN, TIEMANN u. A. wesentlich gefördert worden.

Bei diesen neueren Untersuchungen hat man vielfach die Beobachtung gemacht, dass Verbindungen, welche die Gruppe C_3H_5— enthalten, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali[1] oder mit trockenem Natriumäthylat[2] in isomere Verbindungen übergehen. Man deutet diese Erscheinung als bedingt durch einen Platzwechsel der in der Seitenkette befindlichen Doppelbindung, indem man annimmt, dass die Verbindung, welche sich von dem Kohlenwasserstoff I (vgl. oben) ableitet, in das entsprechende Derivat des Kohlenwasserstoffs II übergeht; die Doppelbindung verschiebt sich hiernach um ein Glied, um sich dem Benzolkern zu nähern. Diese Auffassung ist namentlich für die Beziehungen des Eugenols zum Isoeugenol und des Safrols zum Isosafrol gut begründet (vgl. S. 434—436) und darf daher wohl auch auf andere Verbindungspaare, welche analoge Uebergänge zeigen, ausgedehnt werden. Im Sinne derselben bilden diese Isomerisations-Erscheinungen ein Gegenstück zu den Beobachtungen an ungesättigten Carbonsäuren, die eine Beweglichkeit der Doppelbindungen unter dem Einfluss von Alkalien darthun (vgl. Bd. I, S. 494—495, 508, 696); die gleiche Wirkung, die in dem einen Falle von der Carboxylgruppe ausgeht, wird im anderen Falle von dem Benzolkern ausgeübt.

Die Isomerisation ist von einer Aenderung der physikalischen Eigenschaften in dem Sinne begleitet, dass das unter dem Einfluss von Alkalien entstehende, demnach stabilere Isomere einen um etwa 16° höheren Siedepunkt zeigt. Die beiden Isomeren zeigen ferner wesentliche und für die einzelnen Paare gleichartige Differenzen ihrer optischen Constanten (Refraction und namentlich Dispersion). Die physikalische Untersuchung kann daher vielfach Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution liefern[3]. Durch thermische Bestimmungen ist nachgewiesen[4], dass die labilen Körper unter Energieverlust in die stabilen Formen übergehen.

Mit salpetriger Säure[5] treten die Verbindungen, welche die Gruppe $—CH{=}CH—CH_3$ enthalten, leicht in Reaction; es entstehen krystallinische Produkte, welche wahrscheinlich als Dioxim-Hyperoxyde aufzufassen sind:

$$—CH{=}CH—CH_3 + N_2O_3 = H_2O + \begin{array}{l} —C\text{———}C—CH_3 \\ \;\;\,\| \qquad\;\;\;\, \| \\ \;\;\,N \qquad\;\;\, N \\ \;\;\,| \qquad\;\;\;\, | \\ \;\;\,O\text{———}O \end{array}$$

[1] Vgl. EYKMAN, Ber. **23**, 859 (1890). — TIEMANN, Ber. **24**, 2871 (1891).

[2] ANGELI, Ber. **26 Ref.**, 597 (1893).

[3] Vgl. EYKMAN, Ber. **22**, 2747 (1889); **23**, 855 (1890).

[4] STOHMANN u. LANGBEIN, J. pr. [2] **46**, 530 (1892).

[5] ANGELI, Ber. **24**, 3994 (1891); **25**, 1956 (1892); **26 Ref.**, 195, 597, 886, 891 (1893). — MALAGNINI, Ber. **27 Ref.**, 795 (1895). — Vgl. auch TILDEN u. FORSTER, Journ. Soc. **65**, 334 (1894). — Vgl. auch FABINYI, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 580 (1893). — ANGELI u. RIMINI, Ber. **28 Ref.**, 1004 (1895). Chem. Centralbl. **1896 I**, 918.

Vgl. auch S. 525—526. Die Gruppe $-CH_2-CH=CH_2$ scheint dagegen in

$$-CH_2-\underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C}-CH_2\cdot NO_2$$

verwandelt zu werden.

Als Repräsentanten der einwerthigen ungesättigten Phenole sind zunächst die *Propenyl-1-oxy-4-benzene:*

$OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH=CH_2$ Chavicol und $OH\cdot C_6H_4\cdot CH=CH-CH_3$ Anol

mit ihren Methyläthern:

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH=CH_2$ Estragol und $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH=CH-CH_3$ Anethol

zu nennen.

Chavicol[1] findet sich im ätherischen Oel der Betelblätter, welche in Ostindien von den Eingebornen mit etwas Kalk und Catechu gekaut werden; es bildet eine farblose Flüssigkeit, krystallisirt bis -25^0 nicht, siedet bei 237° und besitzt bei 12·4° das specifische Gewicht 1·023. — Sein Methyläther[2] ist identisch mit dem **Estragol**[3] — dem Hauptbestandtheil des Estragonöls — und scheint das Anethol (s. unten) im Anisöl und Sternanisöl zu begleiten; das Estragol ist flüssig, siedet bei 215—216°, besitzt bei 15° das specifische Gewicht 0·932 und geht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Anethol über.

Anol[4] ist aus seinem Methyläther — dem Anethol — durch längeres Erhitzen mit Kali auf 200—230° erhalten, bildet Blättchen und schmilzt bei 93°. Das **Anethol**[5] bildet den Hauptbestandtheil des Anisöls (aus dem Samen von Pimpinella Anisum), findet sich ferner im Sternanisöl, Fenchelöl und anderen Oelen; synthetisch ist es aus Anisaldehyd (S. 520)

---

[1] Eykman, Ber. **22**, 2736 (1889). Rec. trav. chim. **14**, 189 (1895).

[2] Eykman, Ber. **22**, 2743 (1889); **23**, 859 (1890). — Schimmel u. Co., Bericht vom October **1895**.

[3] Schimmel u. Co., Bericht vom April **1892**, S. 17, 41; Bericht vom April **1894**, S. 28. — Grimaux, Compt. rend. **117**, 1089 (1893). Bull. [3] **11**, 34 (1894). — Hell u. Gaab, Ber. **29**, 344 (1896). — Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **122**, 625 (1896).

[4] Ladenburg, Ann. Suppl. **8**, 88 (1872).

[5] Cahours, Ann. **41**, 56 (1842). — Schlun u. Kraut, Jb. **1863**, 551. — Ladenburg u. Leverkus, Ann. **141**, 260 (1866). — Landolph, Ber. **9**, 725 (1876). Bull. **30**, 517 (1878). — Perkin, Jb. **1877**, 382. — Schiff, Ann. **223**, 261 (1884). — Gladstone, Journ. Soc. **49**, 623 (1886). — Landolt, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 357 (1889). — Garelli, Ber. **24 Ref.**, 154 (1891). — Ampola, Ber. **27 Ref.**, 405 (1894). — Hell, J. pr. [2] **51**, 422 (1895); Ber. **28**, 2837 (1895). — Wallach u. Pond, Ber. **28**, 2714 (1895). — Hell u. v. Günthert, J. pr. [2] **52**, 193 (1895). — Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **122**, 625 (1896). — Grimaux, Bull. [3] **15**, 778 (1896). — Schimmel u. Co., Pharm. Centralh., **37**, 236 (1896).

unter Benutzung der PERKIN'schen Reaction (vgl. Bd. I, S. 489) gewonnen:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot Na = H_2O + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{=}C\begin{cases}CH_3\\ CO\cdot O\cdot Na\end{cases},$$

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{=}C\begin{cases}CH_3\\ CO_2H\end{cases} - CO_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{=}CH\cdot CH_3;$$

diese Synthese ist beweisend für seine Constitution. Anethol bildet Blättchen, schmilzt bei +22·3°—22·5°, siedet bei 233° und besitzt bei 21·6° das specifische Gewicht 0·986. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Anissäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ und p-Methoxyphenylglyoxylsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. Durch Belichtung, Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink und andere Einflüsse geht es in Polymere[1] über.

Wichtig sind ferner einige Aether der in freiem Zustand noch nicht bekannten *Propenyl-1-dioxy-3.4-benzene* $C_3H_5\cdot C_6H_3(OH)_2$:

OH—⟨ ⟩—CH_2—CH=CH_2 (mit O·CH_3)
Eugenol

CH_3·O—⟨ ⟩—CH_2—CH=CH_2 (mit OH)
Chavibetol

CH_3·O—⟨ ⟩—CH_2—CH=CH_2 (mit O·CH_3)
Eugenolmethyläther

OH—⟨ ⟩—CH=CH—CH_3 (mit O·CH_3)
Isoeugenol

CH_2<(O)(O)>⟨ ⟩—CH_2—CH=CH_2
Safrol

CH_2<(O)(O)>⟨ ⟩—CH=CH—CH_3.
Isosafrol

Eugenol[2] *(Propenyl-1-oxy-4-methoxy-3-benzen)* bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Gewürznelken (Oleum caryo-

---

[1] CAHOURS, Ann. **41**, 63 (1842). — GERHARD, J. pr. **36**, 269 (1845). — AELSMANN u. KRAUT, J. pr. **77**, 490 (1859). — SCHLUN u. KRAUT, Jb. **1863**, 552. — PERRENOUD, Ann. **187**, 63 (1877). — DE VARDA, Ber. **24 Ref.**, 564 (1891). — TILDEN u. FORSTER, Journ. Soc. **65**, 330 (1894). — GRIMAUX, Bull. [3] **15**, 778 (1896).

[2] BONASTRE, DUMAS u. ETTLING, Ann. **9**, 66 (1834). — W. MEYER u. v. REICHE, Ann. **47**, 236 (1843). — SOBRERO, Ann. **54**, 88 (1845). — STENHOUSE, Ann. **95**, 103 (1855). — BRÜNING, Ann. **104**, 202 (1857). — OESER, Ann. **131**, 277 (1864). — ERLENMEYER, Ztschr. Chem. **1866**, 430. Ber. **9**, 273 (1876); **10**, 628 (1877). — WASSERMANN, Ann. **179**, 369 (1875). — TIEMANN u. NAGAI, Ber. **9**, 419 (1876); **10**, 202 (1877). — TIEMANN u. KRAAZ, Ber. **15**, 2059 (1882). — EYKMAN, Rec. trav. chim. **4**, 33 (1885). — KLUNGE, Ztschr. f. analyt. Chem. **23**, 76 (1884). — THOMS, ebenda **30**, 738 (1891). — WOY, Ber. **23 Ref.**, 204 (1890). — POMERANZ, Monatsh. **11**, 101 (1890). — J. WEBER,

pyllarum), des Zimmtblätteröles und des Massoyrindenöles und findet sich auch sonst häufig in ätherischen Oelen. Es ist flüssig, siedet nicht ganz unzersetzt bei 247·5°, besitzt bei 14° das specifische Gewicht 1·070, riecht intensiv nelkenartig und liefert in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Oxydirt man es in Form seines Essigsäureesters mit Kaliumpermanganat, so erhält man ausser Vanillin (S. 521) und Vanillinsäure auch die Homovanillinsäure:

$$OH-C_6H_3(OCH_3)-CH_2-CO_2H$$ (Homovanillinsäure);

durch diesen Oxydationsverlauf wird sowohl die Stellung der Substituenten im Benzolkern, wie auch diejenige der Doppelbindung in der Seitenkette festgestellt. Das Eugenol findet als solches für Parfümeriezwecke Verwendung und dient als Ausgangsmaterial für die Fabrication des Vanillins. — **Chavibetol**[1] *(Propenyl-1-oxy-3-methoxy-4-benzen)* findet sich in dem ätherischen Oel, das aus den trockenen Blättern von Piper Betle gewonnen wird, ist flüssig, siedet bei 254—255°, besitzt bei 15° das specifische Gewicht 1·067 und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Seine Constitution ergiebt sich daraus, dass es — in Form der Acetylverbindung oxydirt — Isovallininsäure:

$$CH_3\cdot O-C_6H_3(OH)-CO_2H$$

liefert und durch Methylirung in Methyleugenol übergeht. — **Methyleugenol**[2] *(Propenyl-1-dimethoxy-3.4-benzen)* entsteht sowohl durch Methylirung des Eugenols, wie des Chavibetols, findet sich in einigen ätherischen Oelen (Bayöl, Paracotoöl, Asarumöl), kann auch durch Einwirkung von Allyljodid auf Veratrol (S. 413) in Gegenwart von Zinkstaub erhalten werden, siedet bei 248° und besitzt bei 15° das specifische Gewicht 1·039. — **Isoeugenol**[3] *(Propenyl-1-oxy-4-methoxy-3-benzen)* entsteht aus Eugenol

---

Arch. f. Pharm. **230**, 232 (1892). — Einhorn u. Frey, Ber. **27**, 2455 (1894), — Tilden u. Forster, Journ. Soc. **65**, 331 (1894). — Gassmann u. E. Krafft, Ber. **28**, 1870 (1895). — Hell, Ber. **28**, 2082 (1895). — Duyk, Chem. Centralbl. **1896 II**, 358.

[1] Bertram u. Gildemeister, J. pr. [2] **39**, 349 (1889). — Eykman, Ber. **22**, 2750 (1889); **23**, 859 Anm. (1890).

[2] Graebe u. Borgmann, Ann. **158**, 282 (1871). — Matsmoto, Ber. **11**, 123 Anm. (1878). — Petersen, Ber. **21**, 1060 (1888). — Mittmann, Ber. **22 Ref.**, 505 (1889). — Ciamician u. Silber, Ber. **23**, 1164 (1890). — G. Wagner u. Woitossewitsch, Ber. **24**, 3490 (1891). — Wallach u. Rheindorff, Ann. **271**, 304 (1892). — Moureu, Compt. rend. **121**, 721 (1895). — Eykman, Rec. trav. chim. **14**, 189 (1895).

[3] Church, Ber. **7**, 1551 (1874). — Tiemann u. Kraaz, Ber. **15**, 2059 (1882). — Ciamician u. Silber, Ber. **23**, 1164 (1890). — Tiemann, Ber. **24**, 2870 (1891); **27**, 2580 (1894). — Haarmann u. Reimer, Ber. **25 Ref.**, 93, 94 (1892). — v. Heyden

durch längeres Erhitzen mit amylalkoholischem Kali auf 140° oder durch kurzes Erhitzen mit schmelzendem Kali auf 220°; synthetisch ist es aus Vanillin mit Hülfe der PERKIN'schen Reaction gewonnen (vgl. S. 433):

$$(CH_3\cdot O)(OH)C_6H_3\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot ONa$$
$$= H_2O + (CH_3\cdot O)(OH)C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot ONa$$
$$(CH_3\cdot O)(OH)C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H - CO_2 = (CH_3\cdot O)(OH)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_3;$$

aus dieser Synthese folgt die Stellung der Doppelbindung in der Seitenkette. Das Isoeugenol erstarrt in der Kältemischung, siedet bei 261°, besitzt bei 16° das specifische Gewicht 1·080 und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Durch Mineralsäuren wird es zu Diisoeugenol $C_{20}H_{22}O_2(OH)_2$ — Schmelzpunkt 180—181° — polymerisirt.

Safrol[1] (Shikimol, Methylenäther des *Propenyl-1-dioxy-3.4-benzen*) bildet den Hauptbestandtheil des Sassafrasöls, schmilzt bei +8°, siedet bei 232° und besitzt bei 18° das specifische Gewicht 1·096. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es zunächst ein Glykol, das bei weiterer Oxydation in Homopiperonylsäure übergeht:

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(OH){-}CH_2(OH)$$
$$\longrightarrow CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

— ein Oxydationsverlauf, welcher beweisend für die Stellung der Doppelbindung in der Seitenkette ist; die Stellung der Substituenten im Benzolkern ergiebt sich daraus, dass durch stärkere Oxydation Piperonal (S. 523) und Piperonylsäure erhalten werden. Unter den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen ätherischer Oele ist das Safrol einer der wenigst kostbaren; es wird in der Seifen-Industrie zum Verdecken des unangenehmen Fettgeruchs bei Haushaltungsseifen sehr viel verwendet[2] und dient ferner als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung des Piperonals (vgl. S. 523). Im Hinblick auf seine directe praktische Verwendung erscheint erwähnenswerth, dass es stark giftig ist[3]. — **Iso-**

Nachf., Ber. **26 Ref.**, 952 (1893). — EINHORN u. FREY, Ber. **27**, 2455 (1894). — EINHORN, Ber. **27 Ref.**, 686, 957 (1894). — HELL u. PORTMANN, Ber. **28**, 2088, 2836 (1895). — WALLACH u. POND, ebenda, 2720.

[1] ST. EVRE, Ann. **52**, 396 (1844). — GRIMAUX u. RUOTTE, Ann. **152**, 88 (1869). — J. SCHIFF, Ber. **17**, 1935 (1884). — POLECK, Ber. **17**, 1940 (1884); **19**, 1094 (1886); **22**, 2861 (1889). — EYKMAN, Rec. trav. chim. **4**, 37 (1885). — WOY, Ber. **23 Ref.**, 203 (1890). — TIEMANN, Ber. **24**, 2879 (1891). — J. WEBER, Arch. f. Pharm. **230**, 245 (1892). — G. WAGNER u. BOUSCHMAKIN, Ber. **24**, 3489 (1891). — TILDEN u. FORSTER, Journ. Soc. **65**, 332 (1894). — MOUREU, Compt. rend. **122**, 792 (1896).

[2] Vgl. SCHIMMEL u. Co., Bericht vom October **1894**, S. 79.

[3] HEFFTER, Chem. Centralbl. **1896 I**, 121.

safrol[1] entsteht aus Safrol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, ferner synthetisch aus Piperonal $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CHO$ in analoger Weise, wie Anethol aus Anisaldehyd (S. 433) und Isoeugenol aus Vanillin (S. 435), enthält demnach auf Grund dieser Synthese die Doppelbindung der Seitenkette dem Benzolkern benachbart. Es erstarrt nicht bei -18^0, siedet bei 245—246° und besitzt bei 17·6° das specifische Gewicht 1·124. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol liefert es neben Dihydrosafrol $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot C_3H_7$ das meta-Propylphenol $OH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$. Durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 160° wird es zu Diisosafrol $(C_{10}H_{10}O_2)_2$ (Schmelzpunkt 145°) polymerisiert.

Als Abkömmlinge von dreiwerthigen ungesättigten Phenolen sind Asaron und Myristicin erkannt:

$$C_6H_2{}^{(O\cdot CH_3)_3}_{C_3H_5} \qquad \text{Asaron}$$

$$C_6H_2\begin{cases} O\cdot CH_3 \\ <{}^{O}_{O}>CH_2 \\ C_4H_7 \end{cases} \qquad \text{Myristicin}$$

Asaron[2] *(Propenyl-trimethoxy-benzen)* wird aus der Wurzel der Haselwurz (Asarum europaeum) erhalten, schmilzt bei 67° und siedet bei 296°. Die Gegenwart von drei Methoxylgruppen in seinem Molecül ergiebt sich aus der Methoxylbestimmung (vgl. S. 363), ihre gegenseitige Stellung aus dem Umstand, dass nach Oxydation des Asarons zu Asaronsäure $C_6H_2(O\cdot CH_3)_3\cdot CO_2H$ und Abspaltung der Carboxylgruppe der Trimethyläther des Oxyhydrochinons erhalten wird. Die optische Untersuchung macht es sehr wahrscheinlich, dass die C_3H_5-Gruppe die Structur $-CH:CH\cdot CH_3$ besitzt; für die Stellung der C_3H_5-Gruppe zu den Methoxylgruppen sind noch keine Anhaltspunkte gewonnen.

Myristicin[3] (Methylenäther des *Butenyl-1-dioxy-3.4-methoxy-5-benzens*) ist in den hochsiedenden Antheilen des Muskatblüthenöls (Macisöl) enthalten, zeigt den Geruch der Muskatblüthen, schmilzt bei +30°, siedet unter 10 mm Druck bei 142°—149° und besitzt bei 25° das specifische Gewicht 1·150. Bei der Oxydation liefert es Myristicinaldehyd und Myristicinsäure, welch' letztere durch Erhitzen mit Jod-

---

[1] Grimaux u. Ruotte, Bull. **11**, 465 (1869). — Poleck, Ber. **17**, 1940 (1884). — Eykman, Ber. **22**, 2749 (1889); **23**, 859 (1890). Rec. trav. chim. **14**, 189 (1895). — Ciamician u. Silber, Ber. **23**, 1159 (1890); **25**, 1470 (1892). — Tilden u. Forster, Journ. Soc. **65**, 332 (1894). — Angeli u. Mole, Ber. **27 Ref.**, 799 (1894). — Wallach u. Pond, Ber. **28**, 2719 (1895). — Heffter, Chem. Centr.-Bl. **1896 I**, 121. — Moureu, Compt. rend. **122**, 792 (1896).

[2] Schmidt, Ann. **53**, 156 (1845). — Rizza u. Butlerow, Ber. **17**, 1159 (1884); **20 Ref.**, 222 (1887). — Poleck, Ber. **17**, 1415 (1884). — Will, Ber. **21**, 614 (1888). — Eykman, Ber. **22**, 3172 (1889). — Ciamician u. Silber, Ber. **23**, 2294 (1890). — Fabinyi, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 564 (1893).

[3] Semmler, Ber. **23**, 1807 (1890); **24**, 3818 (1891).

wasserstoff in Gallussäure übergeht; durch diesen Befund wird die Stellung der Substituenten im Sinne der Formel:

$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(-C_4H_7)(-O-CH_3)$

erwiesen.

Endlich liegen in den **Apiolen** und **Isoapiolen**[1]:

$$\left.\begin{matrix} CH_2<^{O-}_{O-} \\ CH_3\cdot O- \\ CH_3\cdot O- \end{matrix}\right\} C_6H\cdot CH_2-CH{=}CH_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} CH_2<^{O-}_{O-} \\ CH_3\cdot O- \\ CH_3\cdot O- \end{matrix}\right\} C_6H\cdot CH{=}CH-CH_3$$

Derivate eines vierwerthigen ungesättigten Phenols vor. — Ein Apiol (Petersiliencampher) kommt im Petersiliensamen vor, bildet lange weisse Nadeln von schwachem Petersiliengeruch, schmilzt bei +30°, siedet bei 294° und löst sich in Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit intensiv rother Farbe; durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird es in das entsprechende Isoapiol — Schmelzpunkt 56°, Siedepunkt 303—304° — verwandelt. Durch Oxydation erhält man Apiolsäure, welche bei der Kohlensäureabspaltung Apion (S. 428) liefert; aus der Constitution des letzteren ergiebt sich, dass bezüglich der Substituentenstellung des Apiols und Isoapiols nur die folgenden drei Formeln:

$CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, $O>CH_2<O$, C_3H_5 — $CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, $O>CH_2<O$, C_3H_5 — $O<CH_2>O$, $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$, C_3H_5

in Frage kommen. — Ein mit dem Petersiliencampher isomeres Apiol findet sich im Dillöl, stellt eine dicke, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit dar, siedet bei 285° und wird durch Erhitzen mit Natriumäthylat in ein bei 44° schmelzendes, bei 296° siedendes Isoapiol verwandelt. Es leitet sich gleichfalls von dem 1.2.3.4-Tetraoxybenzen (S. 428) ab.

[1] Blanchet u. Sell, Ann. **6**, 301 (1833). — v. Gerichten, Ber. **9**, 1477 (1876). — Ciamician u. Silber, Ber. **21**, 913, 1621 (1888); **23**, 2283 (1890); **29**, 1799 (1896). — Ginsberg, Ber. **21**, 1192 (1888). — Paternò u. Nasini, Ber. **22 Ref.**, 644 (1889). — Eykman, Ber. **23**, 857 (1890). — Bartolotti, Ber. **25 Ref.**, 908 (1892). — Heffter, Chem. Centralbl. **1896 I**, 122.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Chinone.

Als Chinone bezeichnet man Verbindungen, welche sich von aromatischen Stammsubstanzen derart ableiten, dass zwei Wasserstoffatome eines und desselben Kernes durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Alle Verbindungen dieser eigenartigen Körperklasse sind dadurch charakterisirt, dass sie gefärbt sind und durch Reductionsmittel leicht in farblose Hydrochinone — Dihydroxylderivate der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 420) — übergeführt werden, daher ihrerseits als Oxydationsmittel wirken können.

Beispiele:

C_6H_6 Benzol	$C_6H_4O_2$ Benzochinon	$C_6H_4(OH)_2$ Benzohydrochinon
$C_{10}H_8$ Naphtalin	$C_{10}H_6O_2$ Naphtochinon	$C_{10}H_6(OH)_2$ Naphtohydrochinon.

Bei den einkernigen Benzolkohlenwasserstoffen, deren Derivate hier zunächst zur Besprechung stehen, hat man bisher nur solche einfachen und nichtsubstituirten (vgl. S. 454) Chinone kennen gelernt, welche die beiden Sauerstoffatome in der Parastellung zu einander enthalten, — Parachinone. Unter den Derivaten der mehrkernigen Benzolkohlenwasserstoffe kennt man indess auch eine beträchtliche Zahl von Orthochinonen. Dagegen ist noch niemals ein Chinon beobachtet worden, dessen beide Sauerstoffatome die Metastellung zu einander inne haben; die Existenzfähigkeit von Metachinonen ist daher zur Zeit nicht wahrscheinlich.

Der einfachste und zuerst bekannt gewordene Repräsentant der Chinongruppe — das Benzochinon $C_6H_4O_2$ — wurde 1838 von Woskresensky[1] im Laboratorium Liebig's entdeckt; da die Verbindung zuerst durch Oxydation der Chinasäure gewonnen war, erhielt sie den Namen[2] „Chinon" (zunächst „Chinoyl"), welcher bis heute der ganzen Körpergruppe geblieben ist.

Für die Constitution[3] der Chinone gab zuerst Graebe 1867 eine

[1] Ann. **27**, 268 (1838).

[2] Vgl. Wöhler, Ann. **51**, 145 Anm. (1844).

[3] Vgl.: Graebe, Ztschr. Chem. **1867**, 39. Ann. **146**, 1 (1867); **263**, 16 (1891). Ber. **7**, 785 (1874). — Fittig, Ber. **6**, 168 (1873). — H. Salkowski, Ber. **7**, 1008 (1874). — Sarauw, Ann. **209**, 94 (1881). — Scheidt, Ann. **218**, 195 (1883). — Nietzki, Ber. **16**, 2095 (1883). — Hesse, Ann. **220**, 365 (1883). — Claus, J. pr. [2] **37**, 461 (1888). — Nef, J. pr. [2] **42**, 161 (1890). — Kehrmann, J. pr. [2] **43**, 108 (1891). — Barral, Bull. [3] **13**, 423 (1895).

plausible Interpretation, indem er sie als die Superoxyde der Hydrochinone auffasste:

$$C_6H_4\langle^{OH}_{OH} \qquad C_6H_4\langle^{O}_{O}|\ .$$

Hydrochinon Chinon

Diese Auffassung, welche für das Benzochinon, nachdem H. SALKOWSKI die Parastellung der Sauerstoffatome erwiesen hatte, zu der Formel:

führte, erwarb sich bald allgemeine Anerkennung, da sie die Beziehungen der Hydrochinone und Chinone zu einander und die oxydirenden Wirkungen der Chinone vortrefflich erklärte und überhaupt eine einfache Formulirung der in der Chinongruppe beobachteten Erscheinungen zuliess.

In den letzten beiden Jahrzehnten ist sie indess mehr und mehr durch eine zuerst von FITTIG befürwortete Ansicht verdrängt worden, nach welcher die Chinonsauerstoffatome ketonartig gebunden sein sollen; da nach dieser Annahme zwei Kohlenstoffatome des Benzolkerns je zwei Valenzen zur Bindung der Sauerstoffatome aufwenden müssen, so enthält sie implicite die Folgerung, dass die Chinone nicht mehr eigentliche Benzolderivate aromatischen Charakters, sondern vielmehr Abkömmlinge hydrirter Benzolkohlenwasserstoffe — alicyclische Verbindungen — sind, z. B.:

CO / CH CH / || || : Benzochinon. / CH CH / CO

Da nun die Hydrochinone unzweifelhaft echte aromatische Verbindungen sind, so müsste man beim wechselseitigen Uebergang zwischen Hydrochinonen und Chinonen jedesmal eine Aenderung in den inneren Bindungsverhältnissen des Kerns annehmen.

Wenn in dieser Hinsicht zwar die Diketonformeln gegenüber den Superoxydformeln eine Complication bedingten, so wurden sie doch sehr wahrscheinlich, als einerseits H. GOLDSCHMIDT nachwies, dass die Chinonsauerstoffatome gegenüber Hydroxylamin analog den Carbonylsauerstoffatomen reagiren (Bildung von Oximen, vgl. S. 456), andererseits NEF an den Chinonen die Fähigkeit auffand, Chlor und Brom unter Bildung

von Di- und Tetra-Chloriden bezw. -Bromiden anzulagern (vgl. S. 444). Dadurch waren experimentelle Stützen für die Annahme der Zugehörigkeit sowohl zu den Ketonen, wie zu den durch Additionsvermögen ausgezeichneten Derivaten partiell hydrirter Benzolkohlenwasserstoffe beigebracht (vgl. S. 56—57).

Die Frage nach der Constitution der Chinone (vgl. auch S. 477) steht in engem Zusammenhang mit einer Anzahl anderer Structurfragen, die theilweise schon berührt, theilweise erst an späteren Stellen zu besprechen sind; vgl. Nitrosoderivate der Amine S. 212, Amidoazokörper S. 261—262, Oxyazokörper S. 401—402, Nitrosophenole S. 456, Farbstoffe der Triphenylmethangruppe etc.

Nimmt man die Diketonformeln als richtig an, so müsste man consequenter Weise die Chinone in der Gruppe der hydroaromatischen Verbindungen beschreiben; doch sei von dieser Folgerung hier abgesehen, da die engen Beziehungen der Chinone zu den Hydrochinonen und anderen unzweifelhaft „aromatischen“ Verbindungen aus didaktischen Gründen ihre Besprechung unter den Substitutionsprodukten der Benzolkohlenwasserstoffe wünschenswerth macht.

I. Einfache Parachinone.

Die einfachen Parachinone, welche sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten, — wie Benzochinon $C_6H_4O_2$, Toluchinon $CH_3 \cdot C_6H_3O_2$ etc. — entstehen mit grösster Leichtigkeit aus vielen Para-Diderivaten — z. B. Paradiaminen (vgl. S. 233, 238), Paradihydroxylderivaten (Hydrochinonen, vgl. S. 420), Paraamidosulfosäuren, Paraphenolsulfosäuren (S. 385), Paraamidophenolen (S. 394) — durch Oxydation mit Chromsäuregemisch, Eisenchlorid, Braunstein und Schwefelsäure etc.

Zu ihrer Darstellung geht man indess gewöhnlich von den primären, aromatischen Monaminen — Anilin und seinen Homologen — aus. Wie Nietzki[1] gezeigt hat, kann man aus diesen Basen durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in der Kälte die entsprechenden Chinone meist in sehr befriedigender Ausbeute gewinnen (vgl. S. 171 u. 221); dass hierbei auch die zur Amidogruppe paraständigen Methylgruppen eliminirt werden können[2], wurde schon S. 221 erwähnt. Man führt die Oxydation der Monamine zu Chinonen in einer Operation aus (vgl. unten), hat aber jedenfalls im Verlauf derselben Zwischenphasen anzunehmen, in welchen mehrere Molecüle des Amins zunächst zu Para-Diderivaten, die dann durch weitere Oxydation Chinon liefern, zusammentreten (vgl. Anilinschwarz, S. 461—462).

Darstellung von Chinon aus Anilin: Man oxydirt Anilin in der für die Darstellung von Hydrochinon S. 421 angegebenen Weise. Nach dem zweiten Zusatz

[1] Ber. **10**, 1934 (1877); **19**, 1467 (1886). Ann. **215**, 125 (1882). — Vgl. auch Ladenburg, Ber. **10**, 1128 Anm. (1877). — Vgl. ferner Schniter, Ber. **20**, 2282 (1887).
[2] Nölting u. Baumann, Ber. **18**, 1150 (1885).



von Natriumdichromat schüttelt man das gebildete Chinon mit Aether aus; beim Abdestillieren des Aethers hinterbleibt das Chinon als bräunliche krystallinische Masse. Durch Destillation mit Wasserdampf kann man es reinigen.

Um einwerthige Phenole in die entsprechenden Parachinone überzuführen, kann man sie zunächst durch gemeinsame Oxydation mit p-Amidodimethylanilin in Indophenole (S. 460—461) verwandeln und letztere dann durch Schwefelsäure spalten[1], z. B.:

$$OH\cdot C_6H_5 + NH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + O_2 = O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + 2H_2O,$$

$$O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O = O:C_6H_4:O + H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2.$$

Dass man durch Condensation von aliphatischen 1.2-Diketonen zu Homologen des Benzochinons gelangt, ist schon Bd. I, S. 851 erwähnt; es sei indess hier nachgetragen, dass bei näherer Untersuchung[2] das zuerst aus Diacetyl entstehende, früher als ungesättigtes Triketon („Chinogen") aufgefasste Condensationsprodukt sich als Aldol des Diacetyls herausgestellt hat, der Process demnach nunmehr folgendermassen zu formuliren ist:

$$\begin{matrix} CH_3-CO\cdot CO-CH_3 \\ + \; CH_3-CO\cdot CO-CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-C(OH)\cdot CO-CH_3 \\ | \\ CH_2-CO\cdot CO-CH_3 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C—CO—CH \\ \| \qquad\quad \| \\ CH—CO—C—CH_3 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Eine von aliphatischen Verbindungen ausgehende Synthese des Benzochinons selbst ist durch Vermittelung des Succinylobernsteinsäureesters und Dioxyterephtalsäureesters (vgl. S. 81 u. 422) möglich.

Benzochinon und seine Homologen sind sehr krystallisationsfähige Verbindungen von intensiv gelber Färbung und höchst stechendem, charakteristischem Geruch, der zugleich an den Geruch des Chlors und der schwefligen Säure erinnert und die Parachinone sehr leicht erkennbar macht. Mit Wasserdämpfen sind sie äusserst leicht flüchtig; man reinigt sie daher häufig durch Destillation mit Wasserdampf, erleidet hierbei aber durch theilweise Zersetzung nicht unbeträchtliche Verluste. Auch bei gelindem Erhitzen für sich sublimiren sie sehr leicht; im Vacuum konnte bei der Temperatur des siedenden Anilins die Dampfdichte des Benzochinons gemessen werden[3]. Die Chinone lösen sich in Wasser nur wenig, in Alkohol, Aether etc. sehr leicht.

Für ihr chemisches Verhalten ist zunächst besonders charakteristisch die Tendenz, durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in die farblosen Hydrochinone überzugehen [$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$]; in Folge dieser Tendenz wirken sie als Oxydationsmittel, oxydiren also z. B. schweflige Säure zu Schwefelsäure (vgl. S. 444), Jodwasserstoff zu

[1] Bayrac, Bull. [3] 11, 1129, 1130, 1131 (1894); 13, 897, 979, 984 (1895).

[2] v. Pechmann u. Wedekind, Ber. 28, 1845 (1895).

[3] A. W. Hofmann, Ber. 3, 583 (1870).

Jod[1], primäre aromatische Hydrazine zu Kohlenwasserstoffen[2] (vgl. S. 307), secundäre aromatische Hydrazine zu Tetrazonen[3] (vgl. S. 307, 349). Eigenthümlich ist, dass ein Chinon durch seine oxydirende Wirkung ein anderes erzeugen kann; so ist beobachtet, dass Amidothymol $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)(NH_2)$ von Benzochinon zu Thymochinon $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2$ oxydirt wird[4].

Wenn hiernach die Chinone gegen Reductionsmittel — schweflige Säure etc. — sehr empfindlich sind, so sind sie andererseits gegen saure Oxydationsmittel ziemlich beständig, wie schon ihre Bildung bei Gegenwart dieser Oxydationsmittel (vgl. S. 440) zeigt. Auch gegen starke Salpetersäure sind sie sehr widerstandsfähig[5]. — Gegen Alkalien dagegen sind sie sehr empfindlich.

Sehr eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff[6]. Auch diese Agentien, welche sonst kaum reducirend wirken, führen nämlich die Chinone zunächst in Hydrochinone über, die sich mit noch unverändertem Chinon zu Chinhydronen (vgl. S. 443) vereinigen; das in Folge dieser Reaction freiwerdende Halogen:

$$C_6H_4O_2 + 2\,HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$$

bewirkt indess dann Substitution der Hydrochinone:

$$C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl,$$

so dass Chlor- bezw. Brom-Derivate der Hydrochinone die Endprodukte der Reaction bilden. In analoger Weise entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden bezw. -bromiden auf Chinone[7] Säureester von halogenirten Hydrochinonen, z. B. Chlorhydrochinondiacetat $Cl\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ aus Chinon und Acetylchlorid.

Aehnliche Reactionen, bei welchen die auf die Chinone reagirende Substanz einerseits Wasserstoffatome zur Bildung von Hydrochinonen, andererseits Reste, die in den Kern eintreten, liefert, beobachtet man häufig. Hierher gehört z. B. die schon S. 422 erwähnte Einwirkung der Sulfinsäuren, und die S. 450—451 zu besprechende Reaction zwischen Chinonen und Aminen. Auch die eigenartige Reaction[8], welche sich bei der Einwirkung von directem Sonnenlicht auf Gemische der Chinone mit Aldehyden abspielt und zur Bildung von Ketonderivaten der Hydrochinone führt:

$$C_4H_9\cdot COH + C_6H_4O_2 = C_4H_9\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2,$$

bietet ein Beispiel hierfür.

---

[1] Vgl. Levy u. Schultz, Ann. **210**, 142 (1881).
[2] Zincke, Ber. **18**, 786 Anm. (1885).
[3] Mc. Pherson, Ber. **28**, 2415 (1895).
[4] Zincke u. Hebebrandt, Ann. **226**, 74 (1884).
[5] Vgl. C. Liebermann, Ber. **10**, 2179 (1877). — Nietzki, Ann. **215**, 137 (1882).
[6] Wöhler, Ann. **51**, 155 (1844). — Sarauw, Ann. **209**, 99 (1881). — Carstanjen, J. pr. [2] **23**, 430 (1881). — Clark, Ber. **26** Ref., 546 (1893).
[7] H. Schulz, Ber. **15**, 652 (1882). — Scheid, Ann. **218**, 213 (1883).
[8] Klinger u. Standke, Ber. **24**, 1340 (1891).



Hydroxylamin[1], in alkalischer Lösung angewendet, reducirt die Chinone einfach zu Hydrochinonen; durch passend geleitete Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin erhält man indess unter Austausch des Chinonsauerstoffs die Oxime der Chinone (vgl. S. 439, 456). — Die Einwirkung von primären aromatischen Hydrazinen (vgl. S. 442) auf Chinone der Benzolreihe derart zu leiten, dass der Chinonsauerstoff analog dem Carbonylsauerstoff durch den Hydrazinrest vertreten wird, ist bisher nicht geglückt. Dagegen konnte diese Reaction in der Naphtalinreihe (vgl. Naphtochinone) ausgeführt werden. Auch konnte das Benzochinon mit unsymmetrischem Benzoylphenylhydrazin im Sinne der Gleichung:

$$O:C_6H_4:O + NH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5 = H_2O + O:C_6H_4:N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$$

in Reaction gebracht werden[2]. — Eine Neigung zur Addition von Cyanwasserstoff[3], die man bei Annahme der Diketonformeln vermuthen könnte, ist beim Benzochinon nicht beobachtet.

Von Interesse sind die intensiv dunkel gefärbten Produkte, welche durch Addition von Phenolen an Chinone[4] entstehen und zwar in solchem Molecularverhältniss, dass auf jedes Chinonsauerstoffatom eine Hydroxylgruppe kommt. So entsteht z. B. das sogenannte „Phenochinon" $C_6H_4O_2.2C_6H_6O$ aus Phenol und Benzochinon; es bildet prächtige rothe Nadeln, schmilzt bei 71°, ist sehr flüchtig, schon in kaltem Wasser löslich und wird durch Säuren sowohl wie Alkalien leicht zersetzt; es liefert ein tiefblaues, wenig stabiles Natriumsalz, das auch durch Vereinigung von Natriumphenolat mit Chinon in ätherischer Lösung entsteht. Für diese Verbindungen werden neuerdings Structurformeln vorgeschlagen, welche sie als acetalartige Derivate der Chinone erscheinen lassen, z. B.:

$$\begin{matrix} OH \\ C_6H_5\cdot O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH=CH \\ CH=CH \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ O\cdot C_6H_5 \end{matrix} .$$

Eine specielle Gruppe dieser Verbindungen bilden die sogenannten **„Chinhydrone"**[5] — Verbindungen der Chinone mit den zugehörigen

---

[1] H. Goldschmidt, Ber. **17**, 213 (1884). — H. Goldschmidt u. H. Schmid, Ber. **17**, 2060 (1884); **18**, 568 (1885).

[2] Mc. Pherson, Ber. **28**, 2414 (1895).

[3] Vgl. Levy u. Schultz, Ann. **210**, 143 (1881).

[4] Vgl.: Wichelhaus, Ber. **5**, 248, 846 (1872). — Hesse, Ann. **200**, 250 (1879). — Nietzki, Ann. **215**, 129 (1882). — Jackson u. Oenslager, Ber. **28**, 1614 (1895). Chem. Centralbl. **1896 I**, 476.

[5] Vgl.: Wöhler, Ann. **45**, 354 (1843); **51**, 152 (1844). — Wichelhaus, Ber. **5**, 849 (1872); **12**, 1500 (1879). — C. Liebermann, Ber. **10**, 1614 (1877); **18**, 3196 (1885). — Hesse, Ann. **200**, 248 (1879). — Sarauw, Ann. **209**, 103, 104 (1881). — Nietzki, Ann. **215**, 129, 160 (1882). — Berthelot, Compt. rend. **101**, 688 (1885). — Klinger u. Standke, Ber. **24**, 1340 (1891). — Ling u. Baker, Journ. Soc. **63**, 1314 (1893). — Liebmann, Chem. Centralbl. **1896 I**, 804.

Hydrochinonen, z. B. $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$, welche sich durch intensiv dunkle Färbung und Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnen. Man beobachtet ihre Bildung in allen Fällen, wo Chinone mit ihren Hydrochinonen zusammentreffen, begegnet ihnen also als intermediären Produkten z. B. bei der Oxydation von Hydrochinonen zu Chinonen und umgekehrt bei der Reduction von Chinonen zu Hydrochinonen, bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Chinone (vgl. S. 442). Die Chinhydrone werden leicht — z. B. schon durch Auflösen in heissem Benzol — in ihre Componenten (Chinon und Hydrochinon) dissociirt.

Von den einzelnen Chinonen sei nur das einfachste Glied — das **Benzochinon**[1] $C_6H_4O_2$, gewöhnlich **Chinon** schlechtweg genannt — specieller erwähnt; Entdeckung vgl. S. 438, Darstellung S. 440—441. Es bildet prächtige, gelbe, goldglänzende Krystalle, schmilzt bei 116° und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich; seine Lösung färbt die Haut braun. Die Reduction zu Hydrochinon mittelst schwefliger Säure verläuft so glatt, dass man auf die Ermittelung der verbrauchten schwefligen Säure eine quantitative Bestimmung des Chinons gründen kann. In halbverdünnter englischer Schwefelsäure löst es sich zunächst mit gelber Farbe, wird aber nach einigen Minuten unter Abscheidung eines braunvioletten Niederschlags zersetzt. Das zugehörige Chinhydron $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$ bildet prachtvoll grüne Nadeln und schmilzt bei 171°. In Chloroformlösung nimmt das Chinon leicht Brom und Chlor auf unter Bildung des Dibromids $C_6H_4Br_2O_2$ (blassgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 86°) und des Tetrabromids $C_6H_4Br_4O_2$ (farblose, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliche Blättchen) bezw. des Dichlorids $C_6H_4Cl_2O_2$ (Schmelzpunkt 146°) und Tetrachlorids $C_6H_4Cl_4O_2$ (weisse, mikroskopische Prismen, die unter Zersetzung bei etwa 226° schmelzen).

Die Tabelle Nr. 57 auf S. 445 enthält eine Zusammenstellung des Benzochinons und seiner Homologen mit den zugehörigen Hydrochinonen und Oximen.

---

[1] Wöhler, Ann. **45**, 355 (1843); **51**, 148 (1844). — A. W. Hofmann, Jb. **1863**, 415, 422. — Stenhouse, Ann. **89**, 247 (1854). — Hesse, Ann. **114**, 300 (1860); **200**, 240 (1879); **220**, 365 (1883). — Schönbrodt, Jb. **1861**, 386. — V. Meyer u. Ador, Ann. **159**, 7 (1871). — Etard, Ann. ch. [5] **22**, 270 (1881). — Schrader, Ber. **8**, 760 (1875). — Nietzki, Ber. **10**, 1934 (1877); **19**, 1467 (1886). Ann. **215**, 125 (1882). — C. Liebermann, Ber. **10**, 1615 Anm. (1877); **18**, 967 (1885). — Sarauw, Ann. **209**, 99, 127 (1881). — Knapp u. Schultz, Ann. **210**, 178 (1881). — Buchka, Ber. **14**, 1327 (1881). — Scheidt, Ann. **218**, 195 (1883). — Seyda, Ber. **16**, 687 (1883). — Kekulé u. Strecker, Ann. **223**, 191 (1884). — Zincke u. Hebebrand, Ann. **226**, 60 (1884). — Schniter, Ber. **20**, 2283 (1887). — Willgerodt, ebenda, 2470. — Nef, J. pr. [2] **42**, 182 (1890). — Ciamician, Gazz. chim. **16**, 111 (1886). — Meldola u. Evans, Ber. **24 Ref.**, 724 (1891). — Kowalski, Ber. **25**, 1660 (1892). — Clark, Ber. **26 Ref.**, 545 (1893). — Astre, Compt. rend. **121**, 326, 530, 559 (1895). — Behrens, Mikrochem. Analyse organ. Verbindungen (Hamburg u. Leipzig 1895), S. 50. — Peratoner u. Genco, Ber. **28 Ref.**, 72 (1895).

Tabelle Nr. 57.

Formel des Chinons	Bezeichnung des Chinons	Stellung der Substituenten, wenn O_2 in 1 u. 4	Schmelzpunkt des Chinons	Schmelzpunkt des Hydrochinons	Stellung der Oximido-Gruppe im Monoxim	Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt des Monoxims	Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt des Dioxims
$C_6H_4O_2$	Benzochinon[1.67]	—	116°	169°	1	126°	ca. 240°
$CH_3 \cdot C_6H_3O_2$	Toluchinon[2—7.24.44.56.68.73]	2	67°	124°	4	134—135°	220°
$(CH_3)_2C_6H_2O_2$	Ortho-Xylochinon[8]	2.3	55°	221°	—	—	—
„	Meta- „ [7.8.72]	2.6	73°	149°	—	—	—
„	Para- „ (Phloron)[2.8.7—15.57—59]	2.5	125°	211°	1	165°	254°
$(CH_3)_3C_6HO_2$	Cumochinon[7.16]	2.3.5	32°	170°	1	184°	—
$(CH_3)_4C_6O_2$	Durochinon[12.17.55]	2.3.5.6	111°	220°	—	—	—
$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2O_2$	Thymochinon[18—27.60—65.69.70]	CH_3 in 2, C_3H_7 in 5	45·5°	139·5°	1	162—164°	235°
—	—	—	—	—	—	—	—
$(C_5H_{11})_2C_6H_2O_2$	Diamylbenzochinon[28]	?	140°	185°	—	—	—
	Chlorderivate des Benzochinons.						
$C_6H_3ClO_2$	Monochlorchinon[29—34.50.66.67]	2	57°	106°	4	142°	?
$C_6H_2Cl_2O_2$	α-Dichlorchinon[29.32.33.35—39.50.66]	2.5	159°	172°	1	138°	?
„	β- „ [30.37.39—43.50.66]	2.6	121°	164°	4	140°	—
„	γ- „ [71]	2.3	96°	145°	—	—	—
$C_6HCl_3O_2$	Trichlorchinon[29.32.38.45—52.66.71]	2.3.6	166°	134°	—	—	—
$C_6Cl_4O_2$	Tetrachlorchinon (Chloranil)[29.32.45.47—50.52—54.66.71]	2.3.5.6	290°	232°	—	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 57 auf S. 445. [1] Vgl. die Citate auf S. 443—444, 421—422, 457, 458 (Nr. 1 u. 2). — [2] CARSTANJEN, J. pr. [2] **23**, 421 (1881). — [3] NIETZKI, Ber. **10**, 833, 1935 (1877). Ann. **215**, 158 ff. (1882). — [4] SCHNITER, Ber. **20**, 2283 (1887). — [5] LADENBURG, Ber. **10**, 1128 Anm. (1877). — [6] NEVILLE u. WINTHER, Ber. **15**, 2979 (1882). — [7] NÖLTING u. BAUMANN, Ber. **18**, 1151 (1885). — [8] NÖLTING u. FOREL, Ber. **18**, 2673 ff. (1885). — [9] ROMMIER u. BOUILHON, Compt. rend. **55**, 214 (1862). — [10] v. RAD, Ann. **151**, 158 (1868). — [11] NÖLTING, WITT u. FOREL, Ber. **18**, 2667 (1885). — [12] v. PECHMANN, Ber. **21**, 1420 (1888). — [13] v. PECHMANN u. WEDEKIND, Ber. **28**, 1847 (1895). — [14] HEYMANN u. KOENIGS, Ber. **20**, 2395 (1887). — [15] PFLUG, Ann. **255**, 168 (1889). — [16] NIETZKI u. SCHNEIDER, Ber. **27**, 1430 (1894). — [17] NEF, Ber. **18**, 2806 (1885). Ann. **237**, 5 (1886). — [18] LALLEMAND, Ann. **101**, 120 (1856); **102**, 121 (1857). — [19] SIGEL, Ann. **170**, 363 (1873). — [20] CARSTANJEN, J. pr. [2] **3**, 50 (1871); **15**, 398 (1877). — [21] ANDRESEN, J. pr. [2] **23**, 172 (1881). — [22] ARMSTRONG, Ber. **10**, 297 (1877). — [23] ZINCKE u. HEBEBRAND, Ann. **226**, 74 (1884). — [24] H. GOLDSCHMIDT u. H. SCHMID, Ber. **17**, 2061 (1884). — [25] KOWALSKI, Ber. **25**, 1660 (1892). — [26] REYCHLER, Bull. [3] **7**, 34 (1892). — [27] Vgl. unten die Citate für Polythymochinon. — [28] KOENIGS u. MAI, Ber. **25**, 2650, 2653 (1892). — [29] STAEDELER, Ann. **69**, 300 (1849). — [30] KOLLREPP, Ann. **234**, 14 (1886). — [31] WÖHLER, Ann. **51**, 155 (1844). — [32] LEVY u. G. SCHULTZ, Ann. **210**, 133 (1881). — [33] H. SCHULZ, Ber. **15**, 652 (1882). — [34] R. THEODOR, Inaug.-Diss. (1880); vgl. Ann. **210**, 147. — [35] MÖHLAU, Ber. **19**, 2010 (1886). — [36] CARIUS, Ann. **143**, 316 (1867). — [37] HANTZSCH u. SCHNITER, Ber. **20**, 2279 (1887). — [38] KRAFFT, Ber. **10**, 797 (1877). — [39] LING, Journ. Soc. **61**, 558 (1892). — [40] FAUST, Ann. **149**, 155 (1868). — [41] LEVY, Ber. **16**, 1445 (1883). — [42] WESELSKY, Ber. **3**, 646 (1870). — [43] KEHRMANN u. TIESLER, J. pr. [2] **40**, 480 (1889). — [44] KORK, Ann. **243**, 308 (1887). — [45] GRAEBE. Ztschr. Chem. **1867**, 40. Ann. **146**, 8 (1868); **263**, 16 (1891). — [46] SCHMITT u. ANDRESEN, J. pr. [2] **23**, 463 (1881); **24**, 434 (1881). — [47] STENHOUSE, Ann. Suppl. **6**, 208 (1868). — [48] ANDRESEN, J. pr. [2] **28**, 422 (1883). — [49] KNAPP u. SCHULTZ, Ann. **210**, 174, 180, 183 (1881). — [50] NIEMEYER, Ann. **228**, 322 (1885). — [51] CARSTANJEN, Ber. **2**, 633 (1869). — [52] WICHELHAUS, Ber. **5**, 850 (1872). — [53] SUTKOWSKI, Ber. **19**, 2316 (1886). — [54] Vgl. ferner die Citate auf S. 448. — [55] FAWORSKY, J. pr. [2] **51**, 538 (1895). — [56] NÖLTING u. KOHN, Ber. **17**, 370 (1884). — [57] OLIVERI, Gazz. chim. **12**, 162 (1882). — [58] H. GOLDSCHMIDT u. H. SCHMIDT, Ber. **18**, 568 (1885). — [59] SUTKOWSKI, Ber. **20**, 977 (1887). — [60] WALLACH u. F. NEUMANN, Ber. **28**, 1660 (1895). — [61] WIDMAN, Ber. **15**, 170 (1882). — [62] SUTKOWSKI, Ber. **19**, 2314 (1886). — [63] C. LIEBERMANN, Ber. **10**, 78 (1877). — [64] H. GOLDSCHMIDT, Ber. **22**, 3106 (1889). — [65] R. SCHIFF, Ber. **8**, 1500 (1885). — [66] KEHRMANN, Ber. **21**, 3315 (1888); **27**, 217 (1894). — [67] BRIDGE, Ann. **277**, 79 (1893). — [68] NIETZKI u. GUITERMAN, Ber. **21**, 430 (1888). — [69] BÖHM, Ber. **28**, 1547 (1895). — [70] KEHRMANN u. MESSINGER, Ber. **23**, 3557 (1890). — [71] PERATONER u. GENCO, Ber. **28** Ref., 72 (1895). — [72] KLAGES, Ber. **29**, 311 (1896). — [73] BAMBERGER, **28**, 246 (1895).

Zur Kenntniss der Homologen sei noch erwähnt, dass das Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2$,, welches übrigens bei 232° (uncorr.) unter 760 mm Druck unzersetzt siedet, durch längere Belichtung seiner ätherischen Lösung sich polymerisirt, — eine Erscheinung, welche bei anderen Chinonen der Benzolreihe nicht beobachtet worden ist. Das so entstehende **Polythymochinon**[1] $(C_{10}H_{12}O_2)_2$ (Bithymochinon) bildet lange hellgelbe, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 200—201°, ist geruchlos, in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; bei der Destillation grösserer Mengen zerfällt es

[1] C. LIEBERMANN, Ber. **10**, 2177 (1877). — C. LIEBERMANN u. ILINSKI, Ber. **18**, 3193 (1885). — LAGODZINSKI u. MATEESCU, Ber. **27**, 958 (1894).

grösstentheils in gewöhnliches Thymochinon, durch Einwirkung von Reductionsmitteln liefert es gewöhnliches Thymohydrochinon, durch Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin dagegen Derivate, die sich von der polymeren Modifikation ableiten.

II. Substitutionsprodukte der einfachen Parachinone, welche durch Austausch der Kernwasserstoffatome entstehen.

A. Halogenderivate.

Die eigenthümliche Reaction des Chlorwasserstoffs und Bromwasserstoffs auf die Chinone ist schon S. 442 besprochen; die Halogenderivate der Hydrochinone, welche durch diese Reaction entstehen, können durch Oxydation in die entsprechenden halogenirten Chinone verwandelt werden, die ihrerseits wiederum von Neuem durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren in höher halogenirte Hydrochinone übergeführt werden. So gelingt es z. B. durch folgeweise, abwechselnde Behandlung[1] mit Salzsäure und Oxydationsmitteln, das Chinon schliesslich in Tetrachlorchinon umzuwandeln:

$C_6H_4O_2$ (Einw. v. HCl)	⟶	$C_6H_3Cl(OH)_2$ (Oxydation)		⟶	$C_6H_3ClO_2$
$C_6H_3ClO_2$	„ ⟶	$C_6H_2Cl_2(OH)_2$	„	⟶	$C_6H_2Cl_2O_2$
$C_6H_2Cl_2O_2$	„ ⟶	$C_6HCl_3(OH)_2$	„	⟶	$C_6HCl_3O_2$
$C_6HCl_3O_2$	„ ⟶	$C_6Cl_4(OH)_2$	„	⟶	$C_6Cl_4O_2$.

Das Dichlorchinon, welches bei dieser Reactionsfolge entsteht, besitzt die Substituentenstellung:

(Formel: Chinonring, O oben und unten, Cl rechts oben, Cl links unten) : α-Dichlorchinon;

ein isomeres Dichlorchinon:

(Formel: Chinonring, O oben und unten, Cl links oben, Cl rechts oben) : β-Dichlorchinon

entsteht in vortrefflicher Ausbeute bei der Oxydation des gewöhnlichen, durch Chlorirung von Phenol erhältlichen, 2.4.6-Trichlorphenols (vgl. S. 378) mit salpetriger Säure oder Chromsäure. Das dritte noch mögliche Dichlorchinon erhält man durch Oxydation eines Dichlorhydrochinons, welches aus Chinondichlorid (vgl. S. 444) unter dem Einfluss von schwefliger Säure durch Umlagerung entsteht:

[1] Levy u. G. Schultz, Ann. **210**, 133 (1881).

```
  CO                         OH                          CO
 /  \                        C                          /  \
CH   CHCl              H·C  |  C·Cl               H·C      C·Cl
||    |       ——→       |  \ / |          ——→      ||       ||      .
CH   CHCl              H·C  / \ C·Cl               H·C      C·Cl
 \  /                        C                          \  /
  CO                         OH                          CO
```

Die Chlorderivate des Benzochinons sind mit den entsprechenden Hydrochinonen und Oximen in der Tabelle Nr. 57 auf S. 445 zusammengestellt.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das **Tetrachlorchinon**[1] $C_6Cl_4O_2$ — gewöhnlich **Chloranil** genannt, weil es zuerst von ERDMANN durch Chlorirung von Indigoderivaten erhalten wurde (vgl. S. 168). Es bildet sich bei der Behandlung sehr vieler aromatischer Substanzen, z. B. Anilin, Phenol, Salicylsäure, mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Am bequemsten erhält man „rohes Chloranil" — ein Gemisch von Trichlor- und Tetrachlor-Chinon — durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Paraphenylendiamin; das rohe Chloranil ist für viele Zwecke direct verwendbar; erwärmt man es mit Salzsäure (Bildung von Tetrachlorhydrochinon aus Trichlorchinon vgl. S. 447) und oxydirt darauf mit Kaliumbichromat, so wird auch das darin enthaltene Trichlorchinon in Tetrachlorchinon übergeführt, welch' letzteres endlich aus Toluol krystallisirt werden kann. Tetrachlorchinon bildet dicke, citronengelbe Blättchen, sublimirt ohne vorher zu schmelzen, schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 290°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln, aber auch durch längeres Erwärmen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure geht es in Tetrachlorhydrochinon über; in Folge dieses Uebergangs kann man es als Oxydationsmittel verwenden; es eignet sich besonders zur Erzeugung mancher Farbstoffe durch Oxydationsprocesse — z. B. des Methylvioletts (s. dort) aus Dimethylanilin — im Laboratoriumsmassstab,

---

[1] ERDMANN, Ann. **48**, 309 (1843). — A. W. HOFMANN, Ann. **52**, 55 (1844). — STAEDELER, Ann. **116**, 99 (1860). — HESSE, Ann. **114**, 303 (1860). — ERLENMEYER, Jb. **1861**, 404. — STENHOUSE, Ann. Suppl. **8**, 13 (1872). — MERZ u. WEITH, Ber. **5**, 460 (1872). — BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. **192**, 236 (1878). — GREIFF, Ber. **12**, 1610 (1879). — O. FÖRSTER, Ber. **13**, 671 (1880). — Farbwerke Höchst a/M., D. R.-Pat. Nr. 11 412 u. 11 811 (1879); vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte d. Theerfarben-Fabr. **1877—1887**, S. 64, 67. — NEF, Ber. **20**, 2027 (1887). — KEHRMANN, J. pr. [2] **39**, 318 (1889); **40**, 365 (1890). — STIEGLITZ, Ber. **24 Ref.**, 115 (1891). — ZINCKE u. FUCHS, Ber. **23**, 1335 (1890). Ann. **267**, 1 (1891). — GRINDLEY u. JACKSON, Ber. **26**, 397, 1631 (1893). Chem. Centralbl. **1896 I**, 32. — PURGOTTI, Ber. **27 Ref.**, 588 (1894). — BARRAL, Bull. [3] **13**, 420, 425 (1895). — ELBS u. BRUNNSCHWEILER, J. pr. [2] **52**, 560 (1895). — BEHRENS, Mikrochem. Analyse organ. Verbindgn. (Hamburg u. Leipzig 1895), S. 53. — Vgl. ferner die in der Tabelle Nr. 57 auf S. 445 bei Tetrachlorchinon citirten Abhandlungen.

während es für die Technik zu kostspielig ist. In vielen Reactionen tauscht es zwei Chloratome aus; so liefert es durch Einwirkung von verdünnter Kaliumdisulfitlösung Dichlorhydrochinondisulfosäure $C_6Cl_2(SO_3H)_2(OH)_2$, von Anilin Chloranilanilid $C_6Cl_2(NH \cdot C_6H_5)_2O_2$, von verdünnter Kalilauge Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ (vgl. S. 453), von Natriummalonsäureester Dichlorchinondimalonsäureester $C_6Cl_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2O_2$. Bei der Einwirkung von Alkalinitriten werden zwei Chloratome gegen die Nitrogruppe und zwei gegen die Hydroxylgruppe ausgewechselt; es entsteht die Nitranilsäure $C_6(OH)_2(NO)_2O_2$ (vgl. S. 453). Durch Einwirkung eines Gemisches von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid wird Chloranil bei stärkerem Erhitzen glatt in Perchlorbenzol (vgl. S. 118—119) übergeführt; lässt man die Reaction indess bei 135—140° langsam verlaufen, so erhält man als primäres Reactionsprodukt das Hexachlorbenzoldichlorid:

```
           CCl₂
         /      \
  Cl—C            C—Cl
     ‖            ‖
  Cl—C            C—Cl    ,
         \      /
           CCl₂
```

welches seinerseits durch Einwirkung von Salpetersäure wieder in Chloranil verwandelt wird. Beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure nimmt Chloranil zwei Chloratome unter Bildung von Hexachlor-cyclohexendion auf, welch' letzteres durch Aetzalkalien in Dichlormaleïnsäure und Trichloräthylen gespalten wird (vgl. S. 82—83):

```
                                        OH ⋮ H
Cl·C—CO—C·Cl                 Cl·C—CO—⋮—CCl₂
   ‖      ‖        ——→           ‖       ⋮  |          ——→
Cl·C—CO—C·Cl                 Cl·C—CO—⋮—CCl₂
                                        OH ⋮ H

              Cl·C—CO·OH      CCl₂
                 ‖         +   ‖     + HCl.
              Cl·C—CO·OH      CHCl
```

B. Nitroderivate.

Nitrobenzochinon[1] $C_6H_3(NO_2)O_2$ entsteht durch vorsichtige Oxydation eines Nitroamidophenols, welches durch Zersetzung von m-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure (vgl. S. 244, 348, 392) erhalten wird:

```
                              OH                        O
   /‾‾\—NO₂                 /‾‾\—NO₂                  /‾‾\—NO₂
  |    |        ——→        |    |         ——→        |    |      .
   \__/                     \__/                      \__/
    N₃                       NH₂                        O
```

[1] P. Friedländer, Ber. **28**, 1386 (1895). — Vgl. auch: Etard, Ann. ch. [5] **22**, 273 (1881). — Henderson u. Campbell, Journ. Soc. **57**, 253 (1890).

Es bildet goldgelbe Kryställchen, die sich bei ca. 206° zersetzen; seine Lösungen zersetzen sich in der Hitze unter Braunfärbung; es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, färbt die Haut schwarz und wird von Alkalien mit braunvioletter Farbe gelöst.

C. Amidoderivate.

Diacetyldiamidochinon[1] **$C_6H_2(NH \cdot C_2H_3O)_2O_2$ erhält man, wenn man das durch Reduction der Pikrinsäure entstehende Triamidophenol acetylirt und das Acetylderivat oxydirt:**

OH; NO_2, NO_2; NO_2 ⟶ OH; NH_2, NH_2; NH_2 ⟶

OH; $C_2H_3O \cdot NH$—, —$NH \cdot C_2H_3O$; $NH \cdot C_2H_3O$ ⟶ O; $C_2H_3O \cdot NH$—, —$NH \cdot C_2H_3O$; O.

Es bildet glänzende, goldgelbe, dem Jodblei ähnliche Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 265—270°, ist in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, in heissem Eisessig wenig löslich und daraus krystallisirbar; von englischer Schwefelsäure wird es mit rothvioletter Farbe gelöst.

Während einfache Amidoderivate verhältnissmässig wenig untersucht sind, hat man solche Amidoderivate der Chinone, deren Amidgruppen durch Kohlenwasserstoffreste — und namentlich aromatische — substituirt sind, sehr eingehend charakterisirt[2]. Da hauptsächlich Verbindungen mit dem Anilinrest $C_6H_5 \cdot NH$— studirt worden sind, so fasst man die hierher gehörigen Substanzen gewöhnlich unter der Bezeichnung **„Anilidochinone“** zusammen. Die Anilidochinone entstehen ausserordentlich leicht aus den Chinonen durch einfaches Aufkochen ihrer alkoholischen oder eisessigsauren Lösungen mit aromatischen Aminen, wobei ein Theil des Chinons in Hydrochinon übergeht (vgl. S. 442), z. B.:

---

[1] Bamberger, Ber. **16**, 2402 (1883). — Nietzki u. Preusser, Ber. **19**, 2248 (1886); **20**, 797 (1887).

[2] Vgl.: Zincke, Ber. **12**, 1641 (1879); **14**, 92 (1881); **16**, 1555 (1883). — Knapp u. Schultz, Ann. **210**, 164 (1881). — Andresen, J. pr. [2] **28**, 422 (1883). — Zincke u. Hebebrand, Ann. **226**, 68 (1884). — Niemeyer, Ann. **228**, 329 (1885). — Mylius, Ber. **18**, 467 (1885). — Pflug, Ann. **255**, 170 (1889). — Kehrmann, Ber. **23**, 897 (1890). — Leicester, Ber. **23**, 2793 (1890); **27 Ref.**, 597 (1894). — Rügheimer, Ann. **287**, 55 (1895). — P. Jacobson, ebenda, 136, 151, 192, 198.

$$3\ C_6H_4O_2 + 2\,NH_2\cdot C_6H_5 = C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2O_2 + 2\ C_6H_4(OH)_2 .$$

Es sind Verbindungen, die meist durch prächtige, intensiv rothe, blaue oder violette Färbung und grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Sie sind besonders von ZINCKE und seinen Schülern untersucht.

Bei der Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf das Benzochinon selbst entstehen meist im Sinne der obigen Gleichung direct Verbindungen mit zwei Amidresten — Derivate des p-Diamidochinons. Wendet man nitrirte Amine an, so erhält man auch Verbindungen mit nur einem Amidrest, z. B. $C_6H_3(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)O_2$; solche Verbindungen entstehen ferner aus Substitutionsprodukten des Chinons, z. B. $C_6HCl_2(NH\cdot C_6H_5)O_2$ durch Einwirkung von Anilin auf α-Dichlorchinon (S. 447), und durch Oxydation mancher aus Paraazophenoläthern erhältlichen Orthosemidine (vgl. S. 394, 404), z. B.:

$$C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_2H_5)(NH_2)(NH\cdot C_6H_5) \longrightarrow C_6H_2(CH_3)(O)_2(NH\cdot C_6H_5) .$$

Wirkt Anilin auf gechlorte Chinone, so wird der Wasserstoff leichter als Chlor ausgetauscht; das β-Dichlorchinon z. B. (vgl. S. 447) giebt bei der Behandlung mit Anilin zunächst ein Monanilido-dichlorderivat $C_6HCl_2(NH\cdot C_6H_5)O_2$, dann erst durch Einwirkung von überschüssigem Anilin ein Dianilido-monochlorderivat $C_6HCl(NH\cdot C_6H_5)_2O_2$.

Dianilidochinon[1] $C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2O_2$ — vgl. oben die Bildungsgleichung — bildet kleine, bläulichviolette Blättchen, schmilzt nicht, lässt sich aber bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es ist in heissem Alkohol fast unlöslich, lässt sich aus viel heissem Eisessig oder aus Anilin umkrystallisiren und besitzt keine basischen Eigenschaften; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe gelöst.

D. Oxyderivate.

In die Gruppe der Oxychinone — Verbindungen, welche mit Basen intensiv gefärbte Salze liefern und nicht mehr die leichte Flüchtigkeit und den stechenden Geruch der Chinone zeigen, — gehören manche natürliche und künstliche Farbstoffe hinein (vgl. Juglon, Naphtazarin, Alizarin etc.). Doch sind gerade die Oxychinone der einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe nur synthetisch gewonnen und besitzen keine praktische Bedeutung.

[1] A. W. HOFMANN, Jb. **1863**, 415. — HEBEBRAND u. ZINCKE, Ber. **16**, 1556 (1883). — NIETZKI u. SCHMIDT, Ber. **22**, 1653 (1889).

Das denkbar einfachste Oxychinon — **Oxybenzochinon** $C_6H_3(OH)O_2$ — ist nur in Form seiner Aether[1] bekannt, welche durch Oxydation von o-Anisidin $C_6H_4(NH)_2(O \cdot CH_3)$ bezw. von Amidoresorcin-dialkyläthern $C_6H_3(NH_2)(O \cdot CH_3)_2$ (1 : 2 : 4) erhalten sind. Methoxychinon $C_6H_3(O \cdot CH_3)O_2$ sublimirt bei gelinder Wärme in langen gelben Nadeln, schmilzt bei 140°, besitzt einen angenehmen, an Gewürznelken erinnernden Geruch, löst sich in Aether ziemlich leicht, in kochendem Ligroïn sehr schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Aethoxychinon $C_6H_3(O \cdot C_2H_5)O_2$ schmilzt bei 117°.

Paradioxybenzochinon[2] $C_6H_2(OH)_2O_2$ wird durch Oxydation des Diamidoresorcins gewonnen (vgl. S. 428—429), bildet gelbe Nadeln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich; seine Alkalisalze krystallisiren in langen rothen Nadeln, sind in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali schwer löslich; durch Erhitzen mit Anilin wird es in Dianilidochinon übergeführt. Ausgehend von Chinon kann man dieses Dioxychinon leicht und glatt erhalten, wenn man durch Einwirkung von Dimethylamin auf Chinon zunächst Tetramethyldiamidobenzochinon darstellt und letztere Verbindung mit verdünnter Kalilauge zum Sieden erhitzt:

$$C_6H_2[N \cdot (CH_3)_2]_2O_2 + 2KOH = C_6H_2(OK)_2O_2 + 2NH(CH_3)_2.$$

Der Dimethyläther eines Metadioxybenzochinons — **Metadimethoxychinon**[3] $C_6H_2(O \cdot CH_3)_2O_2$ — entsteht durch Oxydation aus Pyrogallussäure-trimethyläther und anderen Pyrogallussäurederivaten (vgl. S. 424), wie auch aus Phloroglucintrimethyläther, krystallisirt aus heissem Eisessig in prachtvollen, dicken, goldglänzenden Prismen, schmilzt bei 249°, lässt sich sublimiren und ist in Alkohol und Aether schwer löslich.

Das Paradioxychinon ist die Muttersubstanz der sogenannten „Anilsäuren“:

O Cl / \ OH OH \ / Cl O	O Br / \ OH OH \ / Br O	O NO_2 / \ OH OH \ / NO_2 O
Chloranilsäure	Bromanilsäure	Nitranilsäure

Diese Substanzen besitzen — trotzdem sie nur Phenolhydroxyle enthalten — den Charakter starker zweibasischer Säuren, derart dass sie im Stande sind, aus Alkalicarbonaten die Kohlensäure auszutreiben, und im elektrischen Leitvermögen ihrer wässerigen Lösungen sich den starken Mineralsäuren an die Seite stellen. Sie haben in ihrer Eigen-

[1] Mühlhäuser, Ann. **207**, 251 (1880). — Will u. Pukall, Ber. **20**, 1132 (1887). — Will, Ber. **21**, 605 (1888). — Bechhold, Ber. **22**, 2381 (1889).

[2] Loewy, Ber. **19**, 2387 (1886). — Nietzki u. Fr. Schmidt, Ber. **21**, 2374 (1888); **22**, 1653 (1889). — Böniger, Ber. **22**, 1288 (1889). — H. Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 266 (1890). — Kehrmann, ebenda, 903, 1264. — Nietzki u. Rechberg, ebenda, 1213, 1216.

[3] A. W. Hofmann, Ber. **11**, 332 (1878). — Will, Ber. **21**, 608, 2020 (1888). — Ciamician u. Silber, Ber. **26**, 784 (1893).

schaft als verhältnissmässig leicht zugängliche, sechsfach substituirte Benzolderivate, sowie wegen der interessanten Spaltungen, welche sie erleiden können (vgl. Bd. I, S. 868, Bd. II, S. 27, 33—34), vielfache Bearbeitung gefunden.

Chloranilsäure[1] $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ (Dichlor-dioxy-benzochinon) wird durch Einwirkung von Alkalien auf Chloranil (vgl. S. 449) gewonnen; aus der heissen Lösung ihrer Alkalisalze wird sie durch Salzsäure in hellrothen glänzenden Blättchen gefällt, die 2 Mol. Krystallwasser — bei 100° rasch entweichend — enthalten. 100 Thle. Wasser lösen bei 13·5° 0·19 Thle. wasserfreie Chloranilsäure, bei 99° 1·41 Thle. Ihre Salze sind intensiv roth gefärbt.

Nitranilsäure[2] $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$ (Dinitro-dioxy-benzochinon) wird wohl am bequemsten durch Umsetzung von Chloranil mit Natriumnitrit (vgl. S. 449) gewonnen; sie entsteht ferner durch Nitriren des p-Dioxychinons und durch Behandlung des Diacetylhydrochinons (vgl. S. 429), sowie des Diacetylbrenzkatechins mit Salpeterschwefelsäure; bei diesen beiden letzten Reactionen hat man vermuthlich zunächst die Bildung von Tetranitroverbindungen anzunehmen, welche im Verlauf der Reaction zwei Nitrogruppen gegen Hydroxylgruppen austauschen. Die freie Nitranilsäure bildet goldgelbe, durchsichtige Krystalle, explodirt in trockenem Zustand bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, und ist in reinem Wasser leicht, weniger bei Gegenwart von Säuren löslich; ihre wässerige Lösung zersetzt sich allmählich unter Bildung von Blausäure. Nitranilsäure zersetzt Chloride, Nitrate und Sulfate unter Bildung von nitranilsauren Salzen. Letztere sind mit Ausnahme des Quecksilbersalzes explosiv, bei gewöhnlicher Temperatur aber sehr beständig; sehr charakteristisch ist das Kaliumsalz $C_6N_2O_8K_2$, welches namentlich in einem Ueberschuss von Kalihydrat äusserst schwer löslich ist und aus heissem Wasser in citronengelben Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer krystallisirt. Umwandlungen der Nitranilsäure durch Reduction etc. vgl. S. 429.

Tetraoxybenzochinon[3] $C_6(OH)_4O_2$ (Tetraoxychinon, Dihydrocarboxylsäure von Lerch) entsteht als Natriumsalz aus Hexaoxybenzol (S. 429—430) durch Oxydation mittelst des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Soda. Das freie Tetraoxychinon bildet blauschwarze Krystalle, ist

[1] Erdmann, Ann. **48**, 315 (1843). — Hesse, Ann. **114**, 304 (1860). — Graebe, Ann. **146**, 24, 30 (1867); **263**, 24 (1891). — Koch, Ztschr. Chem. **1868**, 202. — Stenhouse, Ann. Suppl. **8**, 14 (1872). — Merz u. Weith, Ber. **5**, 462 (1872). — Levy, Ber. **18**, 2366 (1885). — Hantzsch u. Schniter, Ber. **20**, 2279 (1887). — Levy u. Jedlicka, Ber. **20**, 2319 (1887); **21**, 318 (1888). — Hantzsch, Ber. **21**, 2421 (1888); **22**, 2841 (1889); **25**, 827 (1892). — Nef, Ber. **22** Ref., 293 (1889). J. pr. [2] **42**, 167 (1890). — Kehrmann, J. pr. [2] **39**, 318 (1889); **40**, 365 (1889); **43**, 106 (1891). — Zincke, Ber. **23**, 3772 Anm. (1890). — H. Landolt jun., Ber. **25**, 842 (1892). — Jackson u. Grindley, Ber. **26**, 1631 (1893).

[2] Nietzki, Ber. **10**, 2147 (1877); **16**, 2092 (1883); **19**, 2727 (1886); **20**, 2116 (1887). Ann. **215**, 138 (1882). — Hermann, Ann. **211**, 343 (1882). — Nietzki u. Benckiser, Ber. **18**, 499 (1885). — K. Loewy, Ber. **19**, 2386 (1886). — Hantzsch, Ber. **19**, 2398 (1886); **25**, 837 (1892). — Nietzki u. Preusser, Ber. **20**, 797 (1887). — Nef, Ber. **20**, 2027 (1887); **22** Ref., 292 (1889). — Nietzki u. Fr. Schmidt, Ber. **21**, 2375 (1888); **22**, 1662 (1889). — Nietzki u. Moll, Ber. **26**, 2182 (1893).

[3] Lerch, Ann. **124**, 28 (1862). — Nietzki u. Benckiser, Ber. **18**, 507, 1836 (1885). — Maquenne, Ann. ch. [6] **12**, 112 (1887). — Nietzki u. Kehrmann, Ber. **20**, 3150 (1887). — Vgl. auch Jackson u. Grindley, Chem. Centralbl. **1896 I**, 33.

unschmelzbar, in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und Aether ziemlich schwer löslich. Es ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure und selbst Essigsäure aus ihren Salzen vertreibt und beständige Salze nach dem Typus $C_6(OH)_2(OMe)_2O_2$ — z. B. das in fast schwarzen, grünmetallisch schimmernden Nadeln krystallisirende Natriumsalz $C_6(OH)_2(ONa)_2O_2$ — bildet. Die beiden anderen Hydroxylgruppen, welche in den eben erwähnten Salzen noch nicht durch Metall substituirt sind, werden erst durch kaustische Alkalien angegriffen und verhalten sich mithin wie die gewöhnlichen Phenolhydroxylgruppen.

III. Substitutionsprodukte von einfachen Orthochinonen der Benzolkohlenwasserstoffe.

Es ist schon S. 438 erwähnt, dass einfache Orthochinone der einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe nicht bekannt sind. Das Brenzkatechin, welches das Hydrochinon des denkbar einfachsten Orthochinons repräsentiren würde, konnte durch Oxydation nicht in Orthobenzochinon verwandelt werden.

Dagen hat man Halogenderivate von Orthochinonen[1] der einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe kennen gelernt. Schon S. 411 wurde die Oxydirbarkeit des Tetrachlorbrenzkatechins zu **Tetrachlor-orthobenzochinon** $C_6Cl_4O_2$ (Schmelzpunkt 131—132°) angeführt. In analoger Weise erhält man das **Tetrabrom-orthobenzochinon** $C_6Br_4O_2$ — dunkel granatrothe Krystalle von schönem Metallglanz, bei 150—151° schmelzend, in Aether und Alkohol leicht löslich; es wirkt — ähnlich wie Chloranil — oxydirend, erzeugt z. B. aus Dimethylanilin einen blauen Farbstoff, aus Hydrochinon Chinon, aus Bromwasserstoffsäure Brom, indem es selbst zu Tetrabrombrenzkatechin reducirt wird; mit Tetrabrombrenzkatechin vereinigt es sich zu einem schwarzen, chinhydronartigen Körper.

IV. Abkömmlinge von Chinonimiden und Chinondiimiden.

Denkt man sich im Molecül der Chinone die Sauerstoffatome theilweise oder vollständig gegen Imidgruppen ausgetauscht, so kommt man bei Benutzung der Diketonformeln zu Formeln, wie:

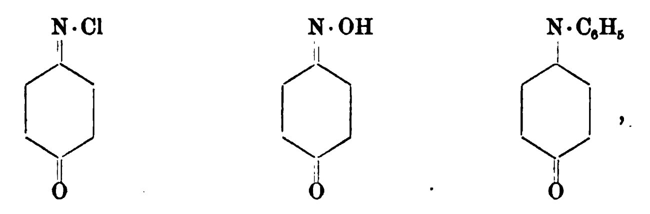
NH (=) Ring (=) O — Chinonimid; NH (=) Ring (=) NH — Chinondiimid;

derartige Chinonimide sind als solche indess kaum bekannt[2]. Denkt

[1] Stenhouse, Ann. 177, 197 (1875). — Zincke, Ber. 20, 1776 (1887); 28, 3123 (1895). — Zincke u. Küster, Ber. 24, 927 (1891); 27, 541, 551 ff. (1894). — Cousin, Compt. rend. 118, 809 (1894).

[2] Ueber eine als Chlordioxychinondiimid aufgefasste Verbindung vgl. Kehrmann u. Tiesler, J. pr. [2] 40, 482 (1889). — Vgl. auch Andresen, J. pr. [2] 28, 433 (1882).

man sich aber weiter das Wasserstoffatom der Imidgruppe in den Chinonimiden ausgetauscht gegen Chlor, Hydroxyl oder aromatische Reste, so entstehen Formeln, wie:



welche die einfachsten Typen aus den wichtigen Körperklassen der Chinonchlorimide, Chinonoxime und Chinonanile wiedergeben.

A. Chinonchlorimide.

Die Chinonchlorimide[1] wurden von R. Schmitt u. Bennewitz entdeckt; ihre Constitution wurde von R. Hirsch erkannt. Sie entstehen durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Paraamidophenole.

Benzochinonchlorimid $C_6H_4O(:N\cdot Cl)$ bildet gelbe Krystalle, schmilzt ohne Zersetzung bei 84·7—85°, verpufft aber wenige Grade oberhalb des Schmelzpunkts, riecht chinonähnlich, löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und färbt die Haut dauernd braun. Erhitzt man es mit Wasser auf 100°, so entsteht Chinon. Durch reducirende Agentien wird es sehr leicht in Amidophenol zurückgeführt, durch Salzsäure unter Bildung von Chlorderivaten des Amidophenols zersetzt — eine Reaction, welche der Bildung gechlorter Hydrochinone aus Chinonen (vgl. S. 442) analog ist. Mit Phenolen tritt es in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure unter Bildung der Farbstoffe zusammen, welche auch durch Combination von Chinonoximen mit Phenolen (vgl. S. 457) entstehen.

Chinondichlordiimide sind nur wenig untersucht. **Benzochinondichlordiimid**[2] $C_6H_4(:N\cdot Cl)_2$ entsteht durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf salzsaures Paraphenylendiamin, krystallisirt aus heissem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, in weissen Nadeln, zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 124° unter Verpuffen, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und ist mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung flüchtig; aus Jodkaliumlösung macht es Jod frei; durch Reductionsmittel wird es in Phenylendiamin zurückgeführt.

---

[1] Schmitt u. Bennewitz, J. pr. [2] **8**, 1 (1874). — Schmitt, J. pr. [2] **19**, 312 (1879). — R. Hirsch, Ber. **13**, 1903 (1880); **18**, 1514 (1885). — Schmitt u. Andresen, J. pr. [2] **23**, 169, 435 (1881); **24**, 426 (1881). — Andresen, J. pr. [2] **28**, 422 (1882). — Möhlau, Ber. **16**, 2845 (1883). — Kollrepp, Ann. **234**, 15, 25 (1886). — Fogh, Ber. **21**, 887 (1888). — Staedel u. Kolb, Ann. **259**, 218 (1890).

[2] Krause, Ber. **12**, 47 (1879). — R. Hirsch, Ber. **13**, 1909 (1880). — Ehrlich u. Cohn, Ber. **26**, 1757 Anm. (1893).

B. Chinonoxime (Nitrosophenole).

Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin lassen sich die Chinone, wie H. GOLDSCHMIDT[1] fand, in Monoxime überführen. Die so entstehenden Verbindungen erkannte GOLDSCHMIDT als identisch mit den früher durch andere Reactionen von BAEYER u. CARO[2] entdeckten, aber anders formulirten „Nitrosophenolen". Sie entstehen nämlich auch aus den Nitrosoderivaten der tertiären Anilinbasen durch Kochen mit wässerigen Alkalien (vgl. S. 213), sowie aus den Phenolen durch Einwirkung von salpetriger Säure[3]; letztere Reaction bietet in der Regel den bequemsten Weg für ihre Darstellung (vgl. S. 457—458 die Vorschrift zur Darstellung des Benzochinonoxims). Für den einfachsten Fall werden die drei Bildungsweisen durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$O:C_6H_4:O + H_2N\cdot OH = O:C_6H_4:N\cdot OH + H_2O.$$
$$NO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + KOH = NO\cdot C_6H_4\cdot OK + HN(CH_3)_2.$$
$$C_6H_5\cdot OH + OH\cdot NO = NO\cdot C_6H_4\cdot OH + H_2O.$$

Man erkennt, dass sich die beiden letzten Bildungsweisen am einfachsten formuliren lassen, wenn man die Reactionsprodukte als Nitroso-Substitutionsderivate der Phenole auffasst, während die erste Bildungsweise zur Formulirung als Oxime führt (vgl. S. 386). Während man die Verbindungen ursprünglich, so lange ihre Beziehungen zu den Chinonen noch nicht bekannt waren, als „Nitrosophenole" ansah, hat man seit einigen Jahren diese Auffassung zu Gunsten der „Chinonoxim"-Formulirung verlassen. Massgebend für diese Aenderung war namentlich der Umstand, dass durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin „Dioxime" (vgl. S. 458) erhalten werden konnten, sowie dass beim Ersatz des beweglichen Wasserstoffatoms durch Alkyl- oder Acyl-Reste stets Aether bezw. Ester von der Constitution $O:C_6H_4:N\cdot OR$ entstehen[4] (vgl. S. 457 den Benzyläther des Chinonoxims).

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxychinone scheint zuweilen zugleich mit der Oximirung eines Chinonsauerstoffatoms der Austausch einer Hydroxylgruppe gegen den Rest $-NH\cdot OH$ zu erfolgen[5]. — Als Monoxime von Oxychinonen sind die Verbindnngen anzusehen, welche durch Einführung einer Nitrosogruppe in das Molecül des Resorcins und seiner Homologen entstehen. Das Mononitrosoorcin $O:C_6H_2(OH)(CH_3):N\cdot OH$ (*Oxytoluchinononoxim*) existirt in in zwei Modificationen[6], deren Verschiedenheit vielleicht auf Stereoisomerie[7] im Sinne der HANTZSCH-WERNER'schen Theorie (vgl. S. 501 ff.), vielleicht auf Desmotropie im Sinne der Formeln[8]:

---

[1] Ber. **17**, 213 (1884). [2] Ber. **7**, 811, 967 (1874).
[3] Zur Theorie dieses Processes vgl. L. WOLFF, Ann. **288**, 11 (1895).
[4] Vgl. BRIDGE, Ann. **277**, 79 (1893).
[5] KEHRMANN u. TIESLER, J. pr. [2] **41**, 87 (1890).
[6] HENRICH, Ber. **29**, 989 (1896).
[7] Vgl. auch KEHRMANN, Ber. **27**, 217 (1894); **28**, 340 (1895).
[8] KEHRMANN, Ber. **29**, 1417 (1896).

$$\mathrm{CH_3}\cdot\text{[ring: N·OH above (with :), ·OH right, :O below]}\quad\text{und}\quad\mathrm{CH_3}\cdot\text{[ring: N·OH above (with :), :O right, OH below (with ·)]}$$

zurückzuführen ist.

Bringt man Chinonoxime mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zusammen, so bilden sich Farbstoffe[1], welche sich zumal in Alkalien meist mit sehr charakteristischer und intensiver Färbung lösen. Auf diesem Verhalten beruht auch die Farbstoffbildung, welche man direct bei der Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf viele Phenole beobachtet (vgl. S. 366), und die „LIEBERMANN'sche Reaction der Nitrosokörper" (vgl. S. 183).

Eigenschaften und Verhalten der Chinonmonoxime mögen im Folgenden durch die Beschreibung des einfachsten Vertreters erläutert werden. Ueber Homologe und Chlorderivate desselben vgl. ferner die Tabelle Nr. 57 auf S. 445.

Benzochinonoxim[2] $O:C_6H_4:N\cdot OH$ (p-Nitrosophenol) krystallisirt aus Benzol in schwach gefärbten Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 126°, ist in kaltem Wasser nur mässig löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether mit grüner Farbe, in wässerigen Alkalien unter Salzbildung mit rothbrauner Färbung; aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren unverändert als fast weisser Niederschlag gefällt. Das Natriumsalz $C_6H_4NO_2Na + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in schön rothen Nadeln und verpufft beim Erhitzen gelinde. Durch alkalische Ferricyankaliumlösung wird Chinonoxim zu p-Nitrophenol oxydirt, durch Zinn und Salzsäure sowie durch Phenylhydrazin zu p-Amidophenol reducirt; in kalter ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt, liefert es Dichloramidophenol $C_6H_2Cl_2(OH)(NH_2)$ (vgl. die Bildung gechlorter Hydrochinone aus Chinonen S. 442, und S. 455); über Einwirkung von salpetriger Säure vgl. S. 406. — Der Benzyläther $O:C_6H_4:N\cdot O\cdot C_7H_7$ entsteht sowohl durch Benzylirung des Chinonoxims, wie durch Einwirkung von α-Benzylhydroxylamnin (S. 246) auf Chinon und bildet gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 63·5°.

Darstellung von Benzochinonoxim aus Phenol: Man löst 60 g Phenol, 27 g Aetznatron und 54 g Natriumnitrit in 1500 ccm Wasser und fügt zu dieser auf 7° gehaltenen Lösung tropfenweise ein Gemisch von 150 g concentrirter Schwefelsäure und 400 ccm Wasser; nach zwei Stunden filtrirt man den Niederschlag ab,

---

[1] C. LIEBERMANN, Ber. **7**, 247, 1098 (1874).

[2] BAEYER u. CARO, Ber. **7**, 811, 963 (1874). — TER MEER, Ber. **8**, 622 (1875). — JAEGER, ebenda, 894. — STENHOUSE u. GROVES, Ann. **188**, 360 (1877). — H. GOLDSCHMIDT, Ber. **17**, 213 (1884); **22**, 3105 (1889). — MÖHLAU, Ber. **19**, 280 (1886). — WURSTER, Ber. **20**, 2632 (1887). — BRIDGE, Ann. **277**, 79 (1893). — H. GOLDSCHMIDT u. GIRARD, Ber. **29**, 1233 (1896). — BÖRNSTEIN, ebenda, 1484. — PLANCHER, Chem. Centralbl. **1896** I, 436.

wäscht ihn mit Eiswasser und zieht ihn mit Aether aus. Beim Abdestilliren der mit Thierkohle gereinigten ätherischen Lösung hinterbleibt das Chinonoxim in schwach gelblichen Nadeln, die — schnell getrocknet — sich ohne Veränderung aufbewahren lassen.

Dass die Chinonoxime durch weitere Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin[1] im Allgemeinen — Ausnahmen vgl. unten — in Chinondioxime übergeführt werden können, wurde schon erwähnt. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigen die so erhältlichen Dioxime von Parachinonen bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung; sie gehen in Verbindungen über, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Dinitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden könnten, ihrer Bildung zufolge indess mit grösserer Wahrscheinlichkeit als Superoxyde der Chinondioxime (vgl. S. 147) anzusehen sind.

Para-Benzochinondioxim[2] $C_6H_4(:N\cdot OH)_2$ krystallisirt in zwei Modificationen — einerseits farblosen kurzen Nadeln, andererseits gelben langen Nadeln. Es zersetzt sich gegen 240°, liefert durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, durch Reduction Paraphenylendiamin, durch Oxydation „**p-Dinitrosobenzol**" $C_6H_4(N_2O_2)$. Letztere Verbindung erhält man als goldgelben Niederschlag, der in allen indifferenten Lösungsmitteln wenig löslich ist. Sie liefert durch Reduction gleichfalls p-Phenylendiamin, durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure p-Dinitrobenzol (vgl. S. 149), durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin wieder Chinondioxim; sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unverändert und ist auch mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; beim raschen Erhitzen zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung.

Vgl. über einige andere Parachinondioxime ferner die Tabelle Nr. 57 auf S. 445.

Neuerdings ist auch das **Ortho-Benzochinondioxim**[3] $C_6H_4(:N\cdot OH)_2$ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das „**o-Dinitrosobenzol**" (Schmelzpunkt 71°), welches durch Erhitzen des o-Nitrodiazobenzolimids (S. 349) entsteht, erhalten worden. Es bildet gelbliche Nadeln, schmilzt bei 142°, liefert mit Säuren und Basen roth gefärbte Salze, geht durch Oxydation wieder in o-Dinitrosobenzol über und spaltet beim Kochen mit Alkalien Wasser unter Bildung eines Anhydrids ab.

Die Reactionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs gegen salzsaures Hydroxylamin wird in bemerkenswerther Weise verringert bezw. aufgehoben, wenn die beiden orthoständigen Wasserstoffatome durch Alkylreste oder Halogenatome substituirt sind. Während man aus Chinonen der allgemeinen Formel:

X

O: ⬡ :O

X

leicht Monoxime und Dioxime erhält, geben Chinone von der Formel:

---

[1] Ueber Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin vgl. Kehrmann u. Messinger, Ber. **23**, 2817 (1890).

[2] Nietzki u. Kehrmann, Ber. **20**, 613 (1887). — Nietzki u. Guitermann, Ber. **21**, 428 (1888). — O. Fischer u. Hepp, ebenda, 685.

[3] Zincke, J. pr. [2] **53**, 343 (1896).

$$O{:}C_6H_2X_2{:}O$$ nur Monoxime $$O{:}C_6H_2X_2{:}N.OH,$$

aber keine Dioxime. Trisubstituirte Chinone liefern gleichfalls nur Monoxime:

$$O{:}C_6HX_3{:}N.OH,$$

aber keine Dioxime; aus tetrasubstituirten Chinonen konnte man weder Monoxime noch Dioxime erhalten. Diese, von KEHRMANN[1] aufgefundenen Regelmässigkeiten haben ihren Grund vermuthlich, wie ähnliche Gesetzmässigkeiten (vgl. S. 404, 542 ff.), in den räumlichen Verhältnissen der Molecüle.

C. Chinonanile.

Die Kenntniss der einfachsten Chinonanile[2] verdankt man hauptsächlich den Untersuchungen v. BANDROWSKY's. **Chinonmonanilid** $O{:}C_6H_4{:}N{\cdot}C_6H_5$ entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin $OH{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH.C_6H_5$, bildet feuerrothe Krystalle, schmilzt bei 97° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, aus Ligroïn gut krystallisirbar; durch Erwärmen mit Anilin giebt es Dianilidochinonanil $O{:}C_6H_2(NH{\cdot}C_6H_5)_2{:}N{\cdot}C_6H_5$. **Chinondianilid** $C_6H_4({:}N{\cdot}C_6H_5)_2$ entsteht durch Oxydation von Diphenyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH{\cdot}C_6H_5)_2$, aber auch in geringer Ausbeute durch Oxydation von Diphenylamin oder besser einem Gemisch von Diphenylamin und Anilin mit alkalischer Permanganatlösung; es bildet braungelbe Spiesse vom Schmelzpunkt 175°—180°, löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, wenig in kaltem Alkohol; von Salpetersäure wird es zu Chinon oxydirt, durch Erhitzen mit Anilin in Dianilidochinondianil $C_6H_2(NH{\cdot}C_6H_5)_2({:}N{\cdot}C_6H_5)_2$ verwandelt.

Verbindungen, welche gleichzeitig Amido- bezw. Anilido-Chinone und Chinonanile sind, werden in vielen Reactionen erhalten. So entsteht das eben als Einwirkungsprodukt von Anilin auf Chinonmonanilid genannte **Dianilidochinon-**

[1] Ber. **21**, 3315 (1888); **27**, 217 (1894). J. pr. [2] **39**, 319, 392 (1889). — Vgl. auch NIETZKI u. SCHNEIDER, Ber. **27**, 1431 (1894).

[2] Vgl.: v. BANDROWSKY, Monatsh. **7**, 375 (1886); **8**, 475 (1887); **9**, 133, 414 (1888). Ber. **26 Ref.**, 766 (1893). — BRUNCK, Ber. **25**, 2719 (1892). — GREEN, Ber. **26**, 2781 (1893). — P. JACOBSON u. PIEPENBRINK, Ber. **27**, 2710 (1894). — O. FISCHER u. HEPP, Ann. **286**, 196 (1895).

anil[1] $O:C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2:N\cdot C_6H_5$ auch direct durch Einwirkung von Anilin auf Chinon in Eisessiglösung, ferner durch Kochen von o-Nitrophenol mit Anilin in 50procentiger Essigsäure und durch Oxydation von Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung (vgl. S. 171); es bildet braunrothe Nadeln, schmilzt bei 202°—203°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, besitzt schwach basische Natur und liefert beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Alkoholen Aether des Anilido-oxychinonanils $O:C_6H_2(OR)(NH\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. — Erinnert sei ferner an die schon S. 221—222 erwähnte interessante Bildung von **Amido-toluchinon-ditoluid** $C_6H_2(NH_2)(CH_3)(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ — dunkelrothe Platten vom Schmelzpunkt 227° (uncorr.) — durch Oxydation von p-Toluidin.

Unter den derartig constituirten Substanzen sind namentlich die Verbindungen vom Typus:

[Structural formula: six-membered ring with =N·R at top and bottom (para), —NH·R at upper right, R·NH— at lower left]

— die sogenannten **„Azophenine"**,[2] deren Constitution von O. Fischer u. Hepp aufgeklärt ist, — wichtig. Man beobachtet ihre Bildung sehr häufig bei der Einwirkung von Salzen aromatischer Basen auf Chinone oder Verbindungen, die mit den Chinonen in constitutioneller Beziehung stehen, wie Chinonoxime, Nitrosoamine, Amidoazoverbindungen etc. Das einfachste Azophenin — **Dianilidochinondianilid** $C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2(:N\cdot C_6H_5)_2$ — wird am besten durch Erhitzen von p-Nitrosodiphenylamin $NO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ mit Anilin und salzsaurem Anilin erhalten, bildet granatrothe Blättchen, schmilzt bei 240°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erhitzen himmelblau wird, und liefert beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure Anilido-Aethoxychinonanil $O:C_6H_2(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. Die Azophenine treten als Zwischen- bezw. Neben-Produkte bei der Darstellung der Indulin-Farbstoffe (s. dort) auf.

Wenn in den nicht chinonartig constituirten aromatischen Kern der Chinonanile bezw. der entsprechenden Imidoverbindungen Hydroxyl- oder Amidgruppen — und zwar in die Parastellung zum Chinonimidstickstoff — eingeführt werden, so gelangt man zu Verbindungen von Farbstoff-Charakter (vgl. S. 270). Unter diesen Chinonimid-Farbstoffen[3] unterscheidet man Indophenole und Indamine — zwei Gruppen, deren einfachste Vertreter in den Formeln:

$$NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O \quad \text{bezw.} \quad NH:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH \qquad \text{und} \qquad NH:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$

[1] Zincke u. Hagen, Ber. **18**, 787 (1885). — v. Bandrowsky, Monatsh. **9**, 416 (1888). — O. Fischer u. Hepp, Ann. **262**, 247 (1890). — Schunck u. Marchlewski, Ber. **25**, 3574 (1892).

[2] Kimich, Ber. **8**, 1028 (1875). — O. N. Witt u. Thomas, Journ. Soc. **43**, 115 (1883). — O. N. Witt, Ber. **20**, 1538 (1887). — O. Fischer u. Hepp, Ber. **20**, 2479 (1887); **21**, 676, 686 (1888). Ann. **256**, 257 (1889); **262**, 247 (1890). — v. Bandrowsky, Monatsh. **9**, 417 (1888). Ber. **26 Ref.**, 767 (1893).

[3] Vgl.: Nietzki, Ber. **10**, 1157 (1877); **16**, 472 (1883); **28**, 2974, 2980 (1895). Chemie d. organ. Farbstoffe, 2. Aufl. (Berlin 1894), S. 160 ff. — O. N. Witt, Ber. **12**,

wiedergegeben werden. Diese Farbstoffe entstehen durch Oxydation ihrer Leukoverbindungen — d. h. der p-Oxy-p-Amidoderivate oder der p-Diamidoderivate des Diphenylamins — z. B.:

$$NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \quad - 2H \;=\; NH:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2,$$

aber auch direct durch gemeinsame Oxydation von Phenolen oder Monaminen mit p-Diaminen oder p-Amidophenolen, z. B.:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2.HCl \quad - 4H \;=\; (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl,$$

sowie durch Einwirkung von Chinonchlorimiden (S. 455) oder p-Nitrosoderivaten tertiärer Anilinbasen auf Amine bezw. Phenole, z. B.:

$$O:C_6HCl_2:N\cdot Cl + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 \quad - HCl \;=\; O:C_6HCl_2:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2.$$

$$Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:N\cdot OH \;+\; C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 \quad - H_2O \;=\; Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2.$$

(salzsaures Nitrosodimethylanilin, vgl. S. 212)

Sie werden von Säuren sehr leicht unter Abspaltung von Chinonen zersetzt (vgl. S. 441). Technischen Werth besitzen nur einige, der Naphtalinreihe angehörige Glieder dieser Farbstoffgruppe (vgl. Naphtolblau).

Dimethylphenylengrün $Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Bindschedler's Grün, Tetramethylindamin) — durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-Phenylendiamin und Dimethylanilin mit Kaliumbichromat entstehend (vgl. oben die zweite Gleichung) — bildet als Chlorzinkdoppelsalz $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2ZnCl_2$ prachtvolle kupferglänzende Krystalle, die sich in Wasser leicht mit grüner Farbe lösen; durch Einwirkung von Alkali geht es unter Abspaltung von Dimethylamin in Phenolblau (s. unten) über.

Witt's Toluylenblau $Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$ entsteht aus m-Toluylendiamin durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin (vgl. oben die vierte Gleichung) oder durch Oxydation mit Dimethyl-p-Phenylendiamin, bildet kupferbraun metallisch glänzende Krystalle, löst sich leicht mit kornblumenblauer Farbe in Wasser und wird beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt, indem ein Theil reducirt, ein Theil zu Toluylenroth (s. dort) oxydirt wird.

Phenolblau $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ entsteht durch Oxydation von Phenol mit p-Amidodimethylanilin in essigsaurer Lösung, krystallisirt in stahlblauen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 133—134° und bildet mit Mineralsäuren blaue Lösungen, die beim Erwärmen rasch unter Abspaltung von Chinon zersetzt werden.

In die Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe dürfte wohl auch das **Anilinschwarz**[1] gehören — ein äusserst wichtiger Farbstoff, dessen

931 (1879). — Patente von Köchlin u. Witt, Cassella u. Co. etc., vgl. Friedländer's Fortschritte d. Theerfarben-Fabr. **1877—1887**, S. 281 ff. — Bindschedler, Ber. **13**, 207 (1880); **16**, 864 (1883). — Möhlau, Ber. **16**, 2843 (1883); **18**, 2914 (1885). — Schmitt u. Andresen, J. pr. [2] **24**, 434 (1881). — Fogh, Ber. **21**, 887 (1888). — Lauth, Bull. [3] **11**, 327 (1894). — Bayrac, Bull. [3] **11**, 1131 (1894); **13**, 897, 981, 982 (1895). — Möhlau u. Uhlmann, Ann. **289**, 91 (1895). — Bayrac u. Camichel, Compt. rend. **122**, 193 (1896).

[1] Näheres vgl. in G. Schultz' Chemie des Steinkohlentheers Bd. II (2. Aufl., Braunschweig 1887—1890), S. 836 ff. — Nölting, Noir d'Aniline (Mulhouse 1889). — Nietzki's Chemie d. organ. Farbstoffe (2. Aufl., Berlin 1894), S. 232 ff.

Bildung durch Oxydation von Anilinsalzen schon S. 171 erwähnt wurde. Er entsteht aus dem Anilin durch Wasserstoffentziehung, wie sich aus seinen Analysen, die annähernd zu dem einfachsten Ausdruck C_6H_5N führen, ergiebt; doch gelang es bisher nicht, seine Moleculargrösse und seine Constitution zu ermitteln. Durch energische Oxydation wird er fast vollständig in Chinon, durch energische Reduction hauptsächlich in p-Phenylendiamin und p-Diamidodiphenylamin übergeführt. Für die technische Verwendung wird er nicht in Substanz dargestellt, sondern stets auf der Faser erzeugt (vgl. S. 269). In der Kattundruckerei druckt man z. B. ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und einem als Sauerstoffüberträger für das Chlorat wirkenden Stoff (Schwefelkupfer, Ferro- oder Ferricyankalium etc.) auf das Zeug und lässt durch Hängen in einem auf ca. 30° geheizten feuchten Raum den Farbstoff sich entwickeln; für die Baumwollfärberei tränkt man den Stoff gewöhnlich mit einer Mischung aus stark schwefelsaurer Anilinlösung und Kaliumbichromatlösung, entwickelt den Farbstoff durch Erhitzen und lässt schliesslich eine Passage durch ein schwach alkalisches Bad folgen. Die derart erzeugten schwarzen Färbungen sind ausserordentlich echt.

D. Chinonhydrazone.

Gelegentlich der Besprechung der Oxy- und Amido-Azoverbindungen (S. 261—262 u. 401) wurde schon der Anschauungen gedacht, welche diese Verbindungen als Hydrazone der Chinone bezw. Chinonimide erscheinen lassen, z. B.:

$$O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad NH:C_6H_4:N\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Es wurde daselbst betont, dass diese Anschauungen für die Paraverbindungen einstweilen wenig Berechtigung besitzen, für die Orthoverbindungen indess vielleicht zutreffend sein könnten.

Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Chinone vgl. S. 443.

V. Polychinone und ihre Abkömmlinge.

Die Kenntniss von Verbindungen, deren Molecül die Chinongruppe zwei und drei Mal enthält, verdankt man den Untersuchungen von Nietzki und seinen Schülern.

Das **Dichinoyl** $C_6H_2(O_2)(O_2)$ ist an sich zwar nicht bekannt. Als Dihydroxylderivat eines Dichinoyls:

```
          CO                            CO
        /    \                        /    \
OH—C          CO              OH—C          CO
    ||         |      oder          \        :
OH—C          CO              CO      \    C—OH
        \    /                  \    /
          CO                      CO
```

wurde indess die **Rhodizonsäure**[1] $C_6H_2O_6$ (Dioxydichinoyl) erkannt, deren Kaliumsalz $C_6K_2O_6$ — in fein vertheiltem Zustand roth gefärbt — aus dem Kohlenoxydkalium (Hexaoxybenzolkalium, s. S. 430) bei anhaltendem Auswaschen mit verdünntem Alkohol durch Oxydation entsteht und auf diesem Wege schon vor längerer Zeit erhalten war. Das Natriumsalz $C_6Na_2O_6$ fällt aus concentrirten Lösungen in langen violetten Nadeln aus, die sich bei längerem Stehen in der Flüssigkeit in kleine cantharidenglänzende Octaëder verwandeln. Die freie Rhodizonsäure ist eine farblose, sehr zersetzliche Substanz. Durch Salpetersäure wird Rhodizonsäure zu Trichinoyl (s. S. 464) oxydirt; aus Trichinoyl entsteht sie wiederum durch Reduction mit schwefliger Säure. In ihrem Verhalten erweist sie sich als Orthodiketon, indem sie sich mit m-p-Toluylendiamin in molekularem Verhältniss zu einem Azin condensirt; das so entstehende Azin liefert mit Salpetersäure ein Oxydationsprodukt, welches bei erneuter Behandlung mit Toluylendiamin allen Sauerstoff austreten lässt; diese Vorgänge, welche vermuthlich durch die folgenden Formeln:

```
         CO                            CO
       /    \                        /    \
  OH·C       CO                 OH·C       C—N
     ‖       |        ——>          ‖       |   \
  OH·C       CO                 OH·C       C=N  >C6H3·CH3     ——>
       \    /                        \    /   /
         CO                            CO

                                          C6H3·CH3
                                         /        \
                                       N            N
                                        \\          ‖
         CO                              C          C
       /    \                            |            \
     CO      C—N                         C            C=N
     |       |   \                       |            |   \
     |       |    >C6H3·CH3    ——>       C            |    >C6H3·CH3
     |       |   /                       |            |   /
     CO      C=N                         C            C=N
       \    /                          //   \       /
         CO                            N      C
                                        \     |
                                         \    N
                                          \  /
                                         C6H3·CH3
```

wiederzugeben sind, stehen mit der für die Rhodizonsäure angenommenen Constitutionsformel in bestem Einklang.

---

[1] Heller, Ann. **24**, 1 (1837); **34**, 232 (1840). — Will, Ann. **118**, 187 (1861). — Lerch, Ann. **124**, 32 (1862). — Nietzki u. Benckiser, Ber. **18**, 513, 1838 (1885). — Nietzki u. Kehrmann, Ber. **20**, 322 (1887). — Nietzki u. A. W. Schmidt, Ber. **21**, 1855 (1888). — Nietzki, Ber. **23**, 3136 (1890). — Maquenne, Ann. ch. [6] **22**, 269 274 (1891).



Als Dioxim des Dichinoyls ist das **Dinitrosoresorcin**[1]:

```
      ,CO\
   CH      C:N·OH
   ||      |
   CH      CO
     \   /
      C
      ··
      N·OH
```

aufzufassen, welches sehr leicht aus Resorcin durch Einwirkung von salpetriger Säure (vgl. S. 456) gewonnen werden kann. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen, gelbbraunen Blättchen und verpufft bei 115°; von verdünnter kalter Salpetersäure wird es in Styphninsäure (s. S. 417) übergeführt. Mit Eisenhydroxyd bildet es einen intensiv dunkelgrünen Farblack; man benutzt es daher unter dem Namen „Echtgrün" oder „Solidgrün", um mit Eisenbeize präparirte Baumwolle grün zu färben (vgl. S. 268—269). — In alkalischer Lösung wird es von Hydroxylamin sehr leicht in **Dichinoyl-tetroxim**[2] (vgl. auch S. 240) übergeführt, das durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in sein Anhydrid $C_6H_2\left(\begin{matrix}=N\\=N\end{matrix}\!\!>O\right)_2$ — weisse, bei 61° schmelzende Nadeln — verwandelt wird.

Trichinoyl[3] (LERCH's Oxycarboxylsäure) ist das Endprodukt in einer Reihe von Oxydationsprodukten, die sich an das Hexaoxybenzol anschliessen:

```
         OH
         |
         C
       /   \
 OH—C        C—OH
    |        |
 OH—C        C—OH
       \   /
         C
         |
         OH
```

Hexaoxybenzol, S. 429

```
        ,CO\
 OH—C        C—OH
    ||       |
 OH—C        C—OH
       \CO/
```

Tetraoxychinon, S. 453

```
        ,CO\
 OH·C        CO
    ||       |
 OH·C        CO
       \CO/
```

Rhodizonsäure, S. 463

```
      ,CO\
   CO      CO
   |       |
   CO      CO
      \CO/
```

Trichinoyl

Es entsteht aus den drei erstgenannten Verbindungen durch Oxydation und wird am besten durch Oxydation des Diamidotetroxybenzols aus

[1] FITZ, Ber. **8**, 631 (1875). — v. KOSTANECKI, Ber. **20**, 3133 (1887); **22**, 1345 (1889). — H. GOLDSCHMIDT u. GIRARD, Ber. **29**, 1240 (1896).
[2] H. GOLDSCHMIDT u. STRAUSS, Ber. **20**, 1610 (1887). — KEHRMANN u. MESSINGER, Ber. **23**, 2816 (1890).
[3] LERCH, Ann. **124**, 34 (1862). — NIETZKI u. BENCKISER, Ber. **18**, 504, 513 (1885).

Nitranilsäure (vgl. S. 429, 453) mit Salpetersäure gewonnen. Es krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in farblosen, mikroskopischen Nadeln, welche die eigenthümliche Zusammensetzung $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6$ (Trichinoyl) + $8H_2O$ besitzen, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether fast unlöslich sind, bei etwa 95° schmelzen und dabei unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure einen Rückstand hinterlassen, der mit wässeriger Kalilauge versetzt krokonsaures Kalium (S. 35) liefert. Durch Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung wird Trichinoyl in Hexaoxybenzol, mit schwefliger Säure in Rhodizonsäure verwandelt.

Als Trioxim des Trichinoyls ist wahrscheinlich das **Trinitrosophloroglucin**[1] $C_6O_3(:N\cdot OH_3)$ aufzufassen, das durch Nitrosiren von Phloroglucin entsteht, warzenförmig gruppirte Nadeln bildet und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist; sein Kaliumsalz bildet schön grüne Nadeln und explodirt beim Erhitzen über 130° hinaus, sowie beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Aromatische Alkohole und Phenol-Alkohole.

Die aromatischen Verbindungen, deren Molecüle Hydroxylgruppen in die Seitenkette eingefügt enthalten, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH \qquad C_6H_4(CH_2\cdot OH)_2 \qquad C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH) \text{ etc.}$$

bezeichnet man als aromatische Alkohole (vgl. S. 359).

Für die Gewinnung der aromatischen Alkohole können dieselben Methoden dienen, die als Bildungsweisen der aliphatischen Alkohole aufgeführt wurden (Bd. I, S. 143 ff., 561—562).

So hat man besonders häufig aromatische Alkohole aus den entsprechenden Halogenverbindungen (vgl. S. 114) durch Austausch des Halogenatoms gegen Hydroxyl gewonnen[2], z. B.:

$$2NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot Cl + K_2CO_3 + H_2O = 2NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH + 2KCl + CO_2,$$

wobei man in vielen Fällen zweckmässig die Essigsäureester der Alkohole als Zwischenprodukte benutzt:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot Cl + NaO\cdot CO\cdot CH_3 = NaCl + NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3,$$
$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH + OH\cdot CO\cdot CH_3.$$

---

[1] Benedikt, Ber. **11**, 1374 (1878). — Kehrmann u. Messinger, Ber. **23**, 2817 (1890).

[2] Vgl. z. B.: O. Jacobsen, Ber. **22**, 1217 (1889). — Paal u. Bodewig, Ber. **25**, 2961 (1892). — Söderbaum u. Widman, ebenda, 3290.

Für diejenigen primären aromatischen Alkohole, denen leicht zugängliche Aldehyde entsprechen, bietet sich eine bequeme Darstellungsmethode in der Einwirkung von Alkali auf diese Aldehyde, welche gleichzeitig die Oxydation eines Theils zur entsprechenden Carbonsäure und die Reduction eines anderen Theils zum Alkohol bewirkt, z. B.:

$$2C_6H_5 \cdot CHO + KOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot OK + C_6H_5 \cdot CH_2(OH);$$

vgl. S. 467 die Darstellungsvorschrift für Benzylalkohol.

Primäre aromatische Alkohole, welche die Gruppe $\cdot CH_2(OH)$ direct — ohne Zwischenglieder — in einen aromatischen Kern eingreifend enthalten, können auch in ziemlich guter Ausbeute aus den entsprechenden Säureamiden durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung[1] gewonnen werden, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + 4H = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_3;$$

diese Reaction tritt indess bei den Amiden solcher Säuren, deren Carboxylgruppe nicht unmittelbar in den Kern eingreift, z. B. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, nicht ein.

Bemerkenswerth ist die reichliche Bildung von p-Nitrobenzylalkohol bei der elektrolytischen Oxydation des p-Nitrotoluols[2].

Das Verhalten der aromatischen Alkohole gleicht vollkommen demjenigen der aliphatischen Alkohole, soweit es sich um Umwandlungen handelt, für welche die Hydroxylgruppe oder das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom den Angriffspunkt bilden. Von den Phenolen — den entsprechenden Verbindungen mit „aromatisch gebundener" Hydroxylgruppe — unterscheiden sich demnach die aromatischen Alkohole insbesondere durch die leichtere Esterificirbarkeit, die Unfähigkeit, mit Basen wasserbeständige Salze zu bilden, und die Oxydirbarkeit zu Aldehyden bezw. Ketonen und Carbonsäuren.

Benzylalkohol[3] $C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$ (Phenylcarbinol, *Methylol-benzen*) ist der denkbar einfachste aromatische Alkohol; er wurde namentlich durch CANNIZZARO's Untersuchungen eingehend charakterisirt. Als Benzoësäureester und Zimmtsäureester findet er sich im Perubalsam.

---

[1] GUARESCHI, Ber. **7**, 1462 (1874). — HUTCHINSON, Ber. **24**, 173 (1891).

[2] ELBS, Chem. Centralbl. **1896 I**, 902.

[3] CANNIZZARO, Ann. **88**, 129 (1853); **90**, 252 (1854); **92**, 113 (1854); **96**, 246 (1855). — KOPP, Ann. **94**, 312 (1855). — SCHARLING, Ann. **97**, 168 (1856). — KRAUT, Ann. **107**, 208 (1858); **109**, 255 (1859); **152**, 129 (1869). — FRIEDEL, Jb. **1862**, 263. — HERRMANN, Ann. **132**, 76 (1864). — LIPPMANN, Ztschr. f. Chem. **1865**, 700. — LAUTH u. GRIMAUX, Ann. **143**, 81 (1867). — STRECKER, Jb. **1868**, 566. — DELAFONTAINE, Ztschr. Chem. **1869**, 156. — KACHLER, Ber. **2**, 512 (1869). — LAUBENHEIMER Ann. **164**, 289 (1872). — GRAEBE, Ber. **8**, 1055 (1875). — BUSSE, Ber. **9**, 830 (1876). — NIEDERIST, Ann. **196**, 353 (1878). — COUNCLER, J. pr. [2] **18**, 396 (1878). — R. MEYER. Ber. **14**, 2394 (1881). — MEUNIER, Bull. **38**, 159 (1882). — SEELIG, J. pr. [2] **39**. 166 (1889). — EYKMAN, Rec. trav. chim. **12**, 186 (1893). — OBERLÄNDER, Arch. f. Pharm. **232**, 567 (1894). — SCHICKLER, J. pr. [2] **53**, 371 (1896).

Tolubalsam und im flüssigen Storax. Er ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruch, siedet bei 204°, besitzt bei 19·8° das specifische Gewicht 1·043 und löst sich bei 17° in ca. 25 Theilen Wasser. Durch Oxydationsmittel kann er in Benzaldehyd und Benzoësäure verwandelt werden, durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 140° wird er in Toluol übergeführt.

Darstellung von Benzylalkohol aus Benzaldehyd: Man versetzt 20 g Benzaldehyd in einem dickwandigen, verschliessbaren Gefäss mit einer kalten Lösung von 18 g Aetzkali in 12 g Wasser, schüttelt bis zur bleibenden Emulsion durch und lässt das Gemisch in dem durch Kork verschlossenen Gefäss über Nacht stehen; dann fügt man Wasser hinzu, bis der ausgeschiedene Krystallbrei von benzoësaurem Kalium gelöst ist, und schüttelt nun den Benzylalkohol mit Aether aus. Den nach Verjagen des Aethers zurückbleibenden Benzylalkohol reinigt man durch Destillation.

Unter den glucosidartigen Verbindungen, welche synthetisch durch Condensation von Zuckerarten mit Benzylalkohol erhalten werden können[1], zeichnet sich das Benzylarabinosid $C_5H_9O_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ — durch Sättigen eines Gemisches von 1 Thl. Arabinose und 4 Thln. Benzylalkohol mit Chlorwasserstoffgas entstehend — durch geringe Löslichkeit in Wasser und grosse Krystallisationsneigung aus; es bildet farblose Kryställchen, schmilzt bei 172—173° (corr.) und schmeckt schwach, aber anhaltend bitter.

Als einfachster, secundärer aromatischer Alkohol sei das **Methyl-phenyl-carbinol**[2] $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (Acetophenonalkohol) erwähnt, welches durch Reduction des Acetophenons (S. 490) gewonnen werden kann, farblos und flüssig ist, bei 202—204° siedet und das specifische Gewicht 1·013 besitzt.

Das einfachste aromatische Glykol ist das **Phenyläthylenglykol**[3] $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ (Styrolenalkohol); es entsteht aus dem Styrol (S. 111) durch analoge Reactionen, wie das Aethylenglykol aus Aethylen (vgl. Bd. I, S. 561, 566):

$$C_6H_5 \cdot CH:CH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH),$$

bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 67—68°, siedet bei 272—274° und ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (vgl. dazu Bd. I, S. 565) neben einer sehr hoch siedenden Verbindung (ca. 260° bei 50 mm Druck), welche wahrscheinlich ein Aether:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-CH-O-CH-C_6H_5 & & C_6H_5-CH-O-CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad | & \text{oder} & \quad | \qquad\qquad | \\ \quad CH_2-O-CH_2 & & \quad CH_2-O-CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

ist; bei der Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat liefert es Benzaldehyd, mit Salpetersäure dagegen Benzoylcarbinol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2(OH)$ (S. 528).

Wegen seines natürlichen Vorkommens und seiner Beziehungen zu anderen natürlichen Produkten ist von Interesse der ungesättigte Alkohol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2(OH)$ (β-Phenyl-allylalkohol); er findet sich als

[1] E. Fischer, Ber. **26**, 2410 (1893). — E. Fischer u. Beensch, Ber. **27**, 2482 (1894).

[2] Emmerling u. Engler, Ber. **6**, 1006 (1873). — Engler, Ber. **11**, 934 (1878). — Radziszewski, Ber. **7**, 141 (1874). — Vgl. auch Berthelot, Compt. rend. **67**, 330 (1868).

[3] Zincke, Ann. **216**, 286 (1882).

Zimmtsäureester im flüssigen Storax und im Perubalsam und wird gewöhnlich **Zimmtalkohol**[1] genannt, weil er in seiner Constitution der Zimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ entspricht. Er bildet lange Nadeln, schmilzt bei 33°, siedet bei 254—255°, besitzt bei 20° das spezifische Gewicht 1·044, riecht hyacynthenähnlich und ist in Wasser ziemlich löslich.

Verbindungen, deren Molecüle mehrere Hydroxylgruppen — und zwar theilweise in den aromatischen Kern, theilweise in Seitenketten eingefügt — enthalten, besitzen zugleich den Charakter von Phenolen und Alkoholen und werden daher **Phenolalkohole** genannt.

In die Gruppe der Phenolalkohole gehören einige Verbindungen, welche mit Zucker verbunden — als „Glucoside" — in der Natur vorkommen. Eine interessante Synthese[2] bietet die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole; in Gegenwart von alkalischen Condensationsmitteln — z. B. verdünnter Natronlauge — verläuft dieselbe unter Bildung von Phenolalkoholen, welche die Gruppe $—CH_2 \cdot OH$ ortho- oder paraständig zur Phenol-Hydroxylgruppe enthalten, z. B.:

$$CH_2O + C_6H_5 \cdot OH \quad = \quad CH_2(OH)—C_6H_4 \cdot OH.$$

Die einfachsten Phenolalkohole sind die drei stellungsisomeren **Oxybenzylalkohole** $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(Methylol-oxy-benzene).* Der von Piria entdeckte Ortho-Oxybenzylalkohol[3,4] (Salicylalkohol, Saligenin) findet sich — an Zucker gebunden — in dem Glucosid „Salicin" (s. dort), welches in der Weidenrinde vorkommt, und entsteht durch Spaltung des Salicins mit Mineralsäuren oder mit Emulsin; er bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 86°, löst sich in 15 Thln. Wasser von 22°, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung und wird durch Behandlung mit Mineralsäuren, Essigsäureanhydrid, Phosphortrichlorid etc. in ätherartige Anhydride (Saliretin) verwandelt. — Meta-Oxybenzylalkohol[5] (Schmelzpunkt 67°) kann durch Reduction von m-Oxybenzoësäure in saurer Lösung mit Natriumamalgam gewonnen werden. — Para-Oxybenzylalkohol[4,6] bildet feine weisse Nadeln und schmilzt bei 111—112°.

---

[1] Simon, Ann. **31**, 274 (1839). — Toel, Ann. **70**, 3 (1849). — Strecker, ebenda, 10. — Wolff, **75**, 297 (1850). — Delafontaine, Ztschr. f. Chem. **1869**, 156. — Rügheimer, Ann. **172**, 122 (1874). — Tiemann, Ber. **11**, 671 (1878). — Brühl, Ann. **235**, 16 (1886). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 348, 352 (1885). — Hatton u. Hodgkinson, Journ. Soc. **39**, 319 (1881).

[2] Manasse, Ber. **27**, 2409 (1894). — Lederer, J. pr. [2] **50**, 223 (1894). — Bayer u. Co., Chem. Centralbl. **1896 I**, 1120.

[3] Piria, Ann. **56**, 37 (1845). — Beilstein u. Seelheim, Ann. **117**, 84 (1860). Beilstein u. Reineke, Ann. **128**, 179 (1863). — Greene, Compt. rend. **90**, 40 (1880). — Paal u. Senninger, Ber. **27**, 1084, 1799 (1894). — Paal u. Reckleben, Ber. **28**, 934 (1895).

[4] Hutchinson, Ber. **24**, 175 (1891). — Manasse, Ber. **27**, 2411 (1894). — Lederer, J. pr. [2] **50**, 225 (1894).

[5] Velden, J. pr. [2] **15**, 165 (1876). [6] J. Biedermann, Ber. **19**, 2374 (1886).

Als Methyläther eines Phenolalkohols mit ungesättigter Seitenkette wurde der von TIEMANN u. HAARMANN entdeckte **Coniferylalkohol**[1]:

$$OH-C_6H_3(O\cdot CH_3)-C_3H_4(OH)$$

erkannt, welcher durch Spaltung des im Cambialsaft der Coniferen vorkommenden Glucosids „Coniferin" (s. dort) mit Emulsin entsteht. Er bildet weisse prismatische Krystalle, ist geruchlos, schmilzt bei 73—74° und ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkalien löst er sich, wird aber durch verdünnte Säuren aus der alkalischen Lösung in Form einer amorphen, polymeren Modification gefällt, welche auch aus wässerigen und alkoholischen Lösungen des Coniferylalkohols durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden wird. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert er Vanillin (vgl. S. 522).

Eine polymere Modification der Methylenverbindung:

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3-C_3H_4(OH),$$

welche zu dem Coniferylalkohol in derselben Beziehung steht wie das Safrol zum Eugenol (vgl. S. 433), liegt vielleicht in dem **Cubebin**[2] vor, das sich in den Cubeben (Piperaceenfrüchten) findet. Dasselbe bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 125°, ist in Wasser kaum löslich, optisch activ, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvoll purpurviolette Färbung und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonylsäure $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CO_2H$.

Als methoxylirter Coniferylalkohol:

$$OH-C_6H_2(O\cdot CH_3)_2-C_3H_4(OH)$$

ist wahrscheinlich das **Syringenin**[3] aufzufassen, welches durch Emulsinspaltung aus dem in der Rinde von Syringa vulgaris vorkommenden Glucosid „Syringin" (s. dort) entsteht.

---

[1] TIEMANN u. HAARMANN, Ber. **7**, 611 (1874). — TIEMANN, Ber. **8**, 1127 (1875); **11**, 667 (1878). — ERLENMEYER, Ber. **10**, 631 (1877).

[2] CAPITAINE u. SOUBEIRAN, Ann. **31**, 190 (1839). — STEER, Ann. **36**, 331 (1840). — SCHUK, Jb. **1852**, 670. — WEIDEL, Jb. **1877**, 931. — E. SCHMIDT, Ber. **10**, 191 (1877). — POMERANZ, Monatsh. **8**, 466 (1887); **9**, 323 (1888). — EYKMAN, Ber. **23**, 856 (1890). — ANGELI u. MOLE, Ber. **27** Ref., 799 (1894). — PEINEMANN, Arch. f. Pharm. **234**, 204 (1896).

[3] KROMAYER, Jb. **1862**, 486; **1863**, 592. — KÖRNER, Ber. **22** Ref., 106 (1889).

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Aromatische Derivate des Schwefelwasserstoffs.

(Thiophenole und Mercaptane, Sulfide, Disulfide, Sulfoxyde, Selen- und Tellur-Verbindungen.)

I. Einwerthige Thiophenole und Mercaptane.

Wenn in dem Schwefelwasserstoffmolecül ein Wasserstoffatom durch einen einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoff vertreten wird, so entstehen die schwefelhaltigen Analoga der Phenole oder der aromatischen Alkohole, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot SH \qquad \text{und} \qquad C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH,$$

je nachdem die Sulfhydroxylgruppe direct in den aromatischen Kern oder in eine Seitenkette eingreift. Verbindungen der ersten Art nennt man Thiophenole; es wäre zweckmässig, von ihnen die Verbindungen der zweiten Art, die den aliphatischen Mercaptanen durchaus entsprechen, als „aromatische Mercaptane" zu unterscheiden. Doch ist eine solche Unterscheidung bisher noch nicht durchgeführt, vielmehr pflegte man in der Bezeichnung „aromatische Mercaptane" die beiden Arten von Sulfhydrylverbindungen zusammenzufassen.

Man erhält Thiophenole aus den Kohlenwasserstoffen durch Erwärmen mit Schwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid[1], aus den Phenolen durch Behandlung mit Phosphorpentasulfid[2]; doch verlaufen diese beiden Reactionen zu wenig glatt, um als Darstellungsmethode dienen zu können.

Dagegen kann man von den leicht erhältlichen Sulfosäuren (vgl. S. 130 ff.) bequem zu den Thiophenolen gelangen, indem man die Sulfochloride mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure reducirt[3], wobei als Zwischenprodukte Sulfinsäuren (vgl. S. 139) auftreten.

Eine ebenfalls praktische Gewinnungsmethode bietet die von den Aminen ausgehende Leuckart'sche Diazoreaction, die schon S. 294 erläutert wurde. Doch sei nachdrücklich betont, dass bei ihrer Anwendung in grösserem Massstab äusserste Vorsicht am Platze ist, da der Verlauf der Reaction durch geringfügige Aenderung der Arbeitsbedingungen sehr wesentlich beeinflusst wird. Während nämlich der Process in der Regel sich ruhig abspielt, sind zuweilen bei anscheinend gleicher Arbeitsweise

---

[1] Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **14**, 437 (1888).

[2] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 193.

[3] Vgl.: Voigt, Ann. **119**, 142 (1861). — Otto, Ber. **10**, 939 (1877). — Bourgeois, Ber. **28**, 2319 (1895). — Ellery, Zur Kenntn. d. aromat. Sulfide, Sulfoxyde u. Sulfone (Diss. Heidelberg), S. 10.

während des Vermischens der Diazolösung mit der Xanthogenatlösung ausserordentlich heftige Explosionen eingetreten[1].

Das Verhalten der Thiophenole ähnelt demjenigen der aliphatischen Mercaptane (vgl. Bd. I, S. 214). Die Gruppe der Thiophenole ist recht ausführlich untersucht, und zahlreiche Derivate der Thiophenole sind bekannt geworden[2]. Im Folgenden sind nur einige einfache Vertreter der Gruppe genannt.

Bemerkt sei noch, dass man gut thut, beim Operiren mit Thiophenolen und ihren Derivaten die Haut vor Berührung mit den Substanzen oder ihren Dämpfen zu schützen. In vielen Fällen sind die Bearbeiter dieser Gruppe von sehr lästigen und langwierigen Hautaffectionen heimgesucht worden[3].

Thiophenol[3,4,5] $C_6H_5\cdot SH$ (Phenylmercaptan) ist eine Flüssigkeit von intensiv lauchartigem, sehr unangenehmem Geruch, siedet bei 169·5°, besitzt bei 24° das specifische Gewicht 1·078, ist in Wasser unlöslich und erzeugt Brennen auf der Haut. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen kirschroth und dann blau. Mit Quecksilberoxyd bildet es das Quecksilbersalz $(C_6H_5\cdot S)_2Hg$, welches aus siedendem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt; aus einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat fällt es das Bleisalz $(C_6H_5\cdot S)_2Pb$ als gelben, krystallinischen Niederschlag.

Thioorthokresol[6,7,8] (Tolylmercaptan) schmilzt bei + 15° und siedet bei 193°. — **Thiometakresol**[6,8] wird bei −20° nicht fest und siedet bei 195—205°. — **Thioparakresol**[8,9] schmilzt bei 43—44° und siedet bei 191—192°.

Als Cyanderivate der Thiophenole können die von Billeter entdeckten aromatischen Rhodanide[10], wie $C_6H_5\cdot S\cdot CN$, aufgefasst werden (vgl. S. 195). Sie entstehen aus den Bleisalzen der Thiophenole durch Einwirkung von Chlorcyan:

$$(C_6H_5\cdot S)_2Pb + 2CN\cdot Cl = 2C_6H_5\cdot S\cdot CN + PbCl_2,$$

werden aber leichter aus Aminen durch Zersetzung der Diazolösungen mit Rhodankalium in Gegenwart von Kupferrhodanür gewonnen (vgl. S. 294). **Phenylrhodanid**

[1] Vgl. Hantzsch u. Freese, Ber. **28**, 3240 (1895). — Ellery, a. a. O.

[2] Ueber mercaptolartige Condensationsprodukte (vgl. Bd. I, S. 572) zwischen Thiophenolen und Ketonsäuren z. B. vgl.: Baumann, Ber. **18**, 263 (1885). — Escales u. Baumann, Ber. **19**, 1787 (1886).

[3] Vgl. A. W. Hofmann u. Baumann, Ber. **20**, 2261 (1887). — P. Jacobson, Ann. **277**, 220 (1893).

[4] Voigt, Ann. **119**, 142 (1861). — Otto, Ber. **10**, 939 (1877). — Bourgeois, Ber. **28**, 2319 (1895). — Ellery, a. a. O.

[5] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 194. — Stenhouse, Ann. **149**, 248 (1869). — Roderburg, Ber. **6**, 669 (1873). — Baumann u. Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **5**, 321 (1881). — Stadler, Ber. **17**, 2080 (1884). — Leuckart, J. pr. [2] **41**, 187 (1890). — Otto, Ber. **24**, 714 (1891). — Lustig, Ber. **24 Ref.**, 565 (1891). — Tröger u. Eggert, J. pr. [2] **53**, 482 (1896).

[6] Hübner u. Post, Ann. **169**, 30, 51 (1873).

[7] Purgotti, Ber. **23 Ref.**, 285 (1890). — Zeiser, Ber. **28**, 1674 (1895).

[8] Vallin, Ber. **19**, 2953 (1886). — Leuckart, J. pr. [2] **41**, 188, 189 (1890).

[9] Jaworsky, Ztschr. Chem. **1865**, 222. — Märcker, Ann. **136**, 79 (1865). — Crafts, Ber. **19**, 3130 Anm. (1886). — Purgotti, Ber. **23 Ref.**, 285 (1890).

[10] Billeter, Ber. **7**, 1753 (1874). — Gattermann u. Hausknecht, Ber. **23**, 738 (1890). — Thurnauer, ebenda, 769.

$C_6H_5 \cdot S \cdot CN$ ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 231° und besitzt bei 17·5° das specifische Gewicht 1·155; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180—200° zerfällt es in Thiophenol, Kohlensäure und Ammoniak; mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulfhydrat setzt es sich schon in der Kälte in Thiophenol und Rhodankalium um. — Sehr bemerkenswerth ist die eigenthümliche Bildung[1] von p-Rhodan-diazobenzolchlorid $CN \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$ aus p-Chlordiazobenzolrhodanid $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CN$ durch Umlagerüng in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure.

Benzylmercaptan[2] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ (Benzylsulfhydrat) — das einfachste aromatische Mercaptan mit „aliphatisch gebundener" Sulfhydrylgruppe — wird leicht durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat gewonnen, ist eine unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 194—195° und besitzt bei 20° das specifische Gewicht 1·058. — α-**Phenyläthylmercaptan**[3] $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$ entsteht in Form des entsprechenden Disulfids (Schmelzpunkt 57—58°) durch Einwirkung von Ammoniumhydrosulfid auf Acetophenon in alkoholischer Lösung und wird aus dem Disulfid durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig erhalten; es siedet bei 200°.

II. Sulfide.

Durch Alkylirung der Thiophenole entstehen Alkyläther, wie $C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$, die man als fett-aromatische Sulfide bezeichnen kann; über Bildung solcher Sulfide aus Diazoverbindungen vgl. S. 285 u. 294.

Rein aromatische Sulfide, wie $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$, erhält man aus den Thiophenolen, indem man Diazochloride auf ihre Natriumsalze einwirken lässt[4]:

$$C_6H_5 \cdot SNa + Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5 + NaCl + N_2$$

oder ihre Bleisalze destillirt[5]:

$$(C_6H_5 \cdot S)_2Pb = (C_6H_5)_2S + PbS$$

oder die Bleisalze mit aromatischen Halogenverbindungen erhitzt[6]:

$$2(C_6H_5 \cdot S)_2Pb + 2C_6H_5 \cdot Br = (C_6H_5 \cdot S)_2Pb.PbBr_2 + 2(C_6H_5)_2S,$$

$$(C_6H_5 \cdot S)_2Pb.PbBr_2 + 2C_6H_5 \cdot Br = 2(C_6H_5)_2S + 2PbBr_2.$$

Auch durch Erhitzen von aromatischen Quecksilberverbindungen (vgl. S. 357—358) mit Schwefel können solche Sulfide dargestellt werden[7].

Phenylsulfid[8] $(C_6H_5)_2S$ wird sehr bequem aus Sulfobenzid (vgl. S. 144) durch Erhitzen mit Schwefel gewonnen; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche, im

[1] Hantzsch u. B. Hirsch, Ber. **29**, 947 (1896).

[2] Märcker, Ann. **136**, 75 (1865); **140**, 89 (1866). — Otto u. Lüders, Ber. **13**, 1284 (1880). — Purgotti, Ber. **23 Ref.**, 284 (1890).

[3] Baumann u. Fromm, Ber. **28**, 907 (1895).

[4] Ziegler, Ber. **23**, 2469 (1890).

[5] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 195. — Stenhouse, Ann. **149**, 250 (1869).

[6] Bourgeois, Ber. **28**, 2312 (1895).

[7] Krafft u. Lyons, Ber. **27**, 1771 (1894).

[8] Stenhouse, Ann. **140**, 288 (1866). — Krafft u. Spring, Ber. **7**, 385 (1874). — Graebe u. Mann, Ber. **15**, 1683 (1882). — Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **14**, 438

Vacuum destillirt, nur einen schwachen und nicht unangenehmen Geruch besitzt, beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck aber einen lauchartigen Geruch annimmt, bei -40^{0} zähe wird, ohne indess zu erstarren; es siedet bei 296^{0} (corr.); $d_4^{15} = 1 \cdot 117$.

Benzylsulfid[1] $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$ entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium und auf organische Verbindungen, welche leicht Schwefelwasserstoff abgeben, in Gegenwart von alkoholischem Alkali, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 + 2\,NaOH + 2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$$
$$= C_6H_5 \cdot NH \cdot CN + 2\,H_2O + 2\,NaCl + (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S.$$

Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 49—50° und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Stilben, Dibenzyl, Toluol und mehreren Schwefelverbindungen.

Als Oxydationsprodukte der Sulfide erscheinen die Sulfoxyde und Sulfone, wie:

$$C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5,$$

von denen die letzteren schon S. 143 ff. als Derivate der Schwefelsäure besprochen sind. Aromatische **Sulfoxyde**[2] entstehen durch Einwirkung von Schwefeldioxyd oder von Thionylchlorid $SOCl_2$ auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid, sowie durch Oxydation von Sulfiden mit verdünnter Salpetersäure. Diphenylsulfoxyd $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$ bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 70—71°, siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 210° und ist leicht löslich in Alkohol.

Aromatische Sulfin- oder Sulfonium-Verbindungen, wie etwa $(C_6H_5)_2(CH_3)SJ$ konnten nicht erhalten werden; vgl. S. 130.

III. Disulfide.

Gleich den aliphatischen Mercaptanen (vgl. Bd. I, S. 215, 219) werden auch die aromatischen Sulfhydrylverbindungen durch Oxydation leicht in Disulfide übergeführt.

Phenyldisulfid[3] $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ entsteht aus Thiophenol durch Oxydation, aus Phenylsulfid durch Siedenlassen mit Schwefel, aus Benzolsulfochlorid durch Ein-

(1888). — Purgotti, Ber. **23 Ref.**, 285 (1890). — Otto u. Troeger, Ber. **26**, 994 (1893). — Krafft u. Vorster, ebenda, 2813. — Bourgeois, Ber. **28**, 2320 (1895). — Krafft u. Lyons, Ber. **29**, 435, 441 (1896).

[1] Märcker, Ann. **136**, 88 (1865); **140**, 87 (1866). — Forst, Ann. **178**, 371 (1875). — Fromm, Ber. **28**, 1302 (1895).

[2] Colby u. Loughlin, Ber. **20**, 195 (1887). — Parker, Ber. **23**, 1844 (1890). — Loth u. Michaelis, Ber. **27**, 2546 (1894). — Krafft u. Lyons, Ber. **29**, 441 (1896).

[3] Voigt, Ann. **119**, 148 (1861). — Otto, Ann. **143**, 213 (1867). Ber. **13**, 1291 (1880); **26**, 2051 (1893). — Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 194. — Stenhouse, Ann. **149**, 250 (1869). — Dreher u. Otto, Ann. **154**, 178 (1869). — Hübner u. Alsberg, Ann. **156**, 330 (1869). — Graebe, Ann. **174**, 189 (1874). — Schiller u. Otto, Ber. **9**, 1588, 1637 (1876). — E. B. Schmidt, Ber. **11**, 1174 (1878). — Beckurts u. Otto, ebenda, 2067. — Baumann u. Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **5**, 321 (1881). — Graebe u. Mann, Ber. **15**, 1683 (1882). — Otto u. Rössing, Ber. **19**, 3129 (1886). — Cleve, Ber. **21**, 1100 (1888). — Michaelis u. Ruhl, Ber. **23**, 475 (1890). — Krafft u. Vorster, Ber. **26**, 2815 (1893). — Krafft u. Lyons, Ber. **27**, 1763 (1894). — Auwers u. Haymann, ebenda, 2805. — Tröger u. Eggert, J. pr. [2] **53**, 480 (1896).

wirkung von Jodwasserstoff, aus Phenylhydrazin durch Einwirkung von Schwefeldioxyd (vgl. S. 312—313), sowie in vielen anderen Processen; man begegnet dieser Verbindung sehr häufig beim Arbeiten mit schwefelhaltigen Benzolabkömmlingen. Es bildet Nadeln, schmilzt bei 60—61° und zersetzt sich grösstentheils beim Sieden unter gewöhnlichem Druck; unter 15 mm Druck destillirt es unzersetzt bei 190—192°. Durch Natrium in absolutem Alkohol, sowie durch gelindes Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid wird es leicht zu Thiophenol reducirt:

$$(C_6H_5)_2S_2 + 2K_2S = 2C_6H_5 \cdot SK + K_2S_2;$$

beim Kochen mit alkoholischem Kali zerfällt es in Thiophenol und Benzolsulfinsäure:

$$2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = 3C_6H_5 \cdot SK + C_6H_5 \cdot SO_2K + 2H_2O;$$

mit Chlor in Gegenwart von Wasser behandelt, liefert es Benzolsulfochlorid:

$$(C_6H_5)_2S_2 + 10Cl + 4H_2O = 2C_6H_5 \cdot SO_2Cl + 8HCl.$$

Benzyldisulfid[1] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ entsteht aus Benzylmercaptan durch Oxydation, aus Benzalchlorid sowie aus Thiobenzaldehyd durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2KSH = C_6H_5 \cdot CHS + 2KCl + H_2S$$
$$3C_6H_5 \cdot CHS + KSH = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2 + C_6H_5 \cdot CS_2K;$$

letztere Reaction ähnelt der Bildung von Benzylalkohol aus Benzaldehyd (vgl. S. 466). Benzyldisulfid bildet Blättchen und schmilzt bei 71—72°; vermischt man seine kalt gesättigte alkoholische Lösung mit einer ebensolchen von Silbernitrat, so scheidet sich die Verbindung $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2 . AgNO_3$ in federartig gruppirten Krystallen ab.

IV. Substitutionsprodukte der Thiophenole, Sulfide und Disulfide.

Unter den Derivaten von halogenirten Thiophenolen sind von erheblichem physiologischen Interesse die **Mercaptursäuren**[2], welche Baumann u. Preusse sowie M. Jaffé unabhängig von einander als Stoffwechselprodukte der einfachen aromatischen Halogenderivate, wie Chlorbenzol oder Brombenzol, entdeckten. Giebt man die letztgenannten Stoffe Hunden ein, so erscheinen im Harn stark linksdrehende Substanzen, welche indess sehr unbeständig sind und beim starken Ansäuern des Harns unter Abscheidung von **Chlor-** bezw. **Brom-Phenylmercaptursäure** zersetzt werden. Nach Baumann's Untersuchungen sind diese Säuren Derivate des Cysteïns (vgl. Bd. I, S. 833) und besitzen folgende Structur:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} \!\!>\!\! C \!\!<\!\! \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ S \cdot C_6H_4 \cdot Br(Cl)\ (p) \end{matrix} .$$

[1] Cahours, Ann. **70**, 40 (1849). — Märcker, Ann. **136**, 86 (1865); **140**, 86 (1866). — Fleischer, Ann. **140**, 234 (1866). — Böttinger, Ber. **12**, 1053 (1879). — Klinger, Ber. **15**, 861 (1882). — A. W. Hofmann, Ber. **20**, 15 (1887).

[2] Baumann u. Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **5**, 309 (1881). — Jaffé, Ber. **12**, 1092 (1879). — Baumann, Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 190 (1883). Ber. **15**, 1731 (1882); **18**, 258 (1885). — König, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 525 (1892). — Weiss, Ztschr. f. physiol. Chem. **20**, 427 (1895). — Fränkel, ebenda, 435. — Baumann u. Schmitz, ebenda, 586.

Es ergiebt sich dies aus ihren Spaltungen; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Abspaltung von Essigsäure unter Bildung von halogenirtem Phenylcysteïn:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} > C < \begin{matrix} NH_2 \\ S \cdot C_6H_4Br \end{matrix}$$

ein; beim Kochen mit Alkalien erfolgt weitergehende Spaltung in Essigsäure, Ammoniak, para-halogenirtes Thiophenol und Brenztraubensäure. — Parabromphenylmercaptursäure bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 152—153° und ist in alkoholischer Lösung linksdrehend, in alkalischer Lösung rechtsdrehend.

Unter den Amidoderivaten der Thiophenole seien die Orthoverbindungen[1] hervorgehoben. Sie werden aus ihren Anhydroderivaten — Verbindungen der Benzothiazolgruppe (s. dort) —, welche nach zahlreichen Bildungsweisen zugänglich sind, durch Spaltung beim Erhitzen mit Alkalien erhalten, z. B.:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > C \cdot C_6H_5 + 2KOH = C_6H_4 < \begin{matrix} SK \\ NH_2 \end{matrix} + KO \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Gegen organische Säuren verhalten sie sich analog den Orthodiaminen (S. 229) und Orthoamidophenolen (S. 394), indem sie in basische Anhydroverbindungen übergehen, z. B.:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SH \\ NH_2 \end{matrix} + CO \cdot OH \cdot CH_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3 + 2H_2O;$$

in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure stehen sie den Orthodiaminen näher als den Orthoamidophenolen, da sie allgemein in die den Azimiden analog gebauten Diazosulfide übergeführt werden:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SH \\ NH_2 \end{matrix} + NO \cdot OH = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > N + 2H_2O.$$

Orthoamidothiophenol $C_6H_4(NH_2)(SH)$ schmilzt bei +26°, siedet bei 234°, löst sich sowohl in Säuren, wie in kaustischen Alkalien, nicht in Alkalicarbonaten und geht durch Oxydation leicht in **Diamidodiphenyldisulfid** $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ — grünlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 93° — über, welches auch direct aus Anilin durch Erhitzen mit Schwefel auf 170—180° (neben Diamidophenylsulfid vgl. S. 476) erhalten werden kann.

In der Gruppe dieser Orthoamidoderivate von Thiophenolen verdient besonderes Interesse das **Dimethylamido-amidothiophenol**[2] (Amidodimethylanilinmercaptan):

$$(CH_3)_2N-C_6H_3(SH)-NH_2$$

[1] A. W. Hofmann, Ber. **12**, 2363 (1879); **13**, 18, 1230 (1880); **20**, 2251 (1887). — P. Jacobson, Ber. **19**, 1812 (1886). Ann. **277**, 209 (1893). — P. Jacobson u. Ney, Ber. **22**, 904 (1889). — Pfitzinger u. Gattermann, ebenda, 1065. — Vgl. auch Harries u. Löwenstein, Ber. **27**, 866 (1894). — K. A. Hofmann, Ber. **27**, 2808 (1894).

[2] Bernthsen, Ann. **251**, 1 (1888).



wegen seiner eigenthümlichen Bildungsweisen und seiner Beziehungen zu den Farbstoffen der Methylenblau-Gruppe (vgl. dort). Die ihm entsprechende Thiosulfonsäure $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{S\cdot SO_3H}$ (Amidodimethylanilinthiosulfonsäure) erhält man nämlich sehr leicht durch Einwirkung von Thioschwefelsäure auf das rothe Oxydationsprodukt des p-Amidodimethylanilins (vgl. S. 235):

$$C_6H_4\left\langle{}^{N(CH_3)_2Cl}_{NH}\right| + HS\cdot SO_3H = C_6H_3\left\langle{}^{N(CH_3)_2}_{S\cdot SO_3H}_{NH_2}\right. + HCl;$$

sie ist krystallinisch, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften und geht durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer sowie in saurer Lösung in das oben genannte Thiophenol über. Letzteres giebt mit Schwefelwasserstoff zusammenoxydirt „Methylenroth“ $C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)_2Cl}_{-N\langle{}^{S}_{S}\rangle}$, mit Dimethylanilin zusammenoxydirt ein schwefelhaltiges Indamin (vgl. S. 460—461), das vielleicht $N\langle{}^{C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)_2}_{S}}_{C_6H_4-N(CH_3)_2}$ (Tetramethylindaminsulfid, Sulfidgrün) zu formuliren ist und durch weitere Oxydation in Methylenblau (s. dort) übergeht. Analoge Reactionen lassen sich ausführen, wenn man das p-Amidodimethylanilin als Ausgangspunkt durch andere p-Diamine ersetzt.

Einige symmetrisch constituirte Amidoderivate des Phenyl-sulfids bezw. -disulfids können aus Anilin bezw. seinen Derivaten durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelverbindungen erhalten werden. So entsteht **Paradiamidophenylsulfid**[1,2] $NH_2\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Thioanilin) — Schmelzpunkt 108° — reichlich durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel in Gegenwart von Bleioxyd, während eine isomere Verbindung[2] — Schmelzpunkt 85·5° — durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und salzsaurem Anilin mit Schwefel entsteht. Thiomonomethylanilin[3] $(CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4)_2S$ erhält man durch Reduction des entsprechenden Sulfoxyds $(CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4)_2SO$, welches durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Methylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht. Thiodimethylanilin[4] $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2S$ wird aus Dimethylanilin durch Einwirkung von Persulfocyansäure (vgl. Bd. I, S. 1014), von Thionylchlorid und von zweifach Chlorschwefel SCl_2 erhalten, Dithiodimethylanilin[5] $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Tetramethyldiamidodiphenyldisulfid) aus Dimethylanilin durch Einwirkung von Einfach Chlorschwefel S_2Cl_2; die beiden letztgenannten Verbindungen werden merkwürdiger Weise durch Silberlösung leicht entschwefelt unter Entstehung analog zu-

---

[1] MERZ u. WEITH, Ber. **4**, 384 (1871). — KRAFFT, Ber. **7**, 384 (1874).

[2] K. A. HOFMANN, Ber. **27**, 2807, 3320 (1894). — NIETZKI u. BOTHOF, ebenda, 3261.

[3] MICHAELIS u. GODCHAUX, Ber. **23**, 3020 (1890).

[4] TURSINI, Ber. **17**, 586 (1884). — HOLTZMANN, Ber. **20**, 1640 (1887); **21**, 2056 (1888). — MICHAELIS u. GODCHAUX, Ber. **23**, 554 (1890).

[5] HANNIMANN, Ber. **10**, 403 (1877). — MERZ u. WEITH, Ber. **19**, 1570 (1886). — LEUCKART, J. pr. [2] **41**, 208 (1890).

sammengesetzter sauerstoffhaltiger Verbindungen. Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetanilid[1] entsteht Dithioacetanilid $(C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4-)_2S_2$ und Trithioacetanilid $(C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4-)_2S_3$.

Das als Stammsubstanz mancher Farbstoffe wichtige Thiodiphenylamin

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} NH \\ S \end{matrix} \rangle C_6H_4$$

wird später unter den heterocyclischen Verbindungen besprochen werden.

Lässt man Schwefel auf die Homologen des Anilins einwirken, so treten leicht auch die Seitenketten mit in Reaction; es entstehen Benzothiazolderivate; vgl. hierüber bei Dehydrothiotoluidin.

V. Schwefelverbindungen, welche den zweiwerthigen Phenolen entsprechen[2].

Dithioresorcin (Schmelzpunkt +27°, Siedepunkt 245°) und **Dithiohydrochinon** (Schmelzpunkt 98°) $C_6H_4(SH)_2$ erhält man durch Reduction von m- und p-Benzoldisulfochlorid. Durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel entsteht Monothiobrenzkatechin. **Monothiobrenzkatechin** (Schmelzpunkt +5—6°, Siedepunkt 217°) und **Monothiohydrochinon** (Schmelzpunkt 29—30°) $C_6H_4(OH)(SH)$ erhält man ferner aus o- und p-Amidophenol durch Anwendung der Leukart'schen Diazoreaction (vgl. S. 470). Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Phenole entstehen Dioxysulfide wie $OH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH$, $(OH)(CH_3)C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(OH)(CH_3)$ etc.

Zur Bildung von schwefelhaltigen Verbindungen, welche den Chinonen entsprechen, scheint keine Tendenz zu bestehen. Das Dithiohydrochinon liefert als Oxydationsprodukt eine weisse, amorphe, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die durch Schmelzen mit Kali wieder Dithiohydrochinon erzeugt und offenbar eine complexe zur Gruppe der Disulfide gehörige Verbindung $(C_6H_4S_2)_x$ ist. Der Umstand, dass Thiochinone nicht erhalten werden konnten, kann zu Gunsten der Diketon-Auffassung der Chinone (vgl. S. 439) gedeutet werden. Wären die Chinone Superoxyde $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right]$, so sollte man in Anbetracht der grossen Neigung der Mercaptane zur Bildung von Disulfiden gerade erwarten, die analog construirten Schwefelverbindungen leicht gewinnen

---

[1] E. B. Schmidt, Ber. **11**, 1170 (1878).

[2] Pazschke, J. pr. [2] **2**, 418 (1870). — Körner u. Monselise, Gazz. chim. **6**, 140, 142 (1876). — Haitinger, Monatsh. **4**, 165 (1883). — Tassinari, Ber. **20 Ref.**, 210, 323, 324 (1887); **22 Ref.**, 330 (1889); **23 Ref.**, 490 (1890); **25 Ref.**, 908 (1892); **26 Ref.**, 326 (1893). — Krafft u. Schönherr, Ber. **22**, 821 (1889). — Delisle u. Lagai, Ber. **23**, 3394 (1890). — Leuckart, J. pr. [2] **41**, 192, 205 (1890). — Schall u. Uhl, Ber. **25**, 1896 (1892). — Purgotti, Ber. **26 Ref.**, 198 (1893). — Loth u. Michaelis, Ber. **27**, 2540 (1894). — Snape, Journ. Soc. **69**, 100 (1896). — Ellery, Zur Kenntniss d. aromat. Sulfide, Sulfoxyde u. Sulfone (Diss. Heidelberg, 1896), S. 11 ff.

zu können. Sind die Chinone aber Diketone, so erscheint das Misslingen von Versuchen zur Bildung von Thiochinonen weniger auffallend, da überhaupt Verbindungen mit der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Gruppe —CS— sich in der Regel nicht leicht zu bilden scheinen (vgl. Bd. I, S. 421, 425, vgl. auch Bd. II, S. 499 die Zersetzlichkeit des Thioacetophenons).

VI. Selen- und Tellur-Verbindungen[1].

Phenylselenid $(C_6H_5)_2Se$ (flüssig, Siedepunkt 301—302°) entsteht durch Erhitzen von Sulfobenzid mit Selen, bildet mit Brom Phenylselenidbromid $(C_6H_5)_2SeBr_2$, durch Oxydation Phenylselenoxyd $(C_6H_5)_2SO$, welches bei directem Erhitzen sich unter schwacher Verpuffung zersetzt und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Diphenylselenon $(C_6H_5)_2SeO_2$ (Schmelzpunkt 155°) übergeführt wird. Durch Erhitzen von Phenylselenid mit Selen erhält man Diphenyldiselenid $(C_6H_5)_2Se_2$ (Schmelzpunkt 63·5°), das durch Reduction in Phenylselenhydrat $C_6H_5 \cdot SeH$ (Siedepunkt 183°) verwandelt werden kann.

Phenyltellurid $(C_6H_5)_2Te$ — durch Umsetzung von Tellurdichlorid mit Quecksilberdiphenyl erhältlich — ist flüssig und siedet unter 16·5 mm Druck bei 182—183°.

Dreissigstes Kapitel.

Aromatische Carbonylverbindungen und ihre Derivate.

(Aromatische Aldehyde. — Fettaromatische Ketone, Diketone und Ketoaldehyde. Thioaldehyde und Thioketone. — Oxime, Hydrazone und Anile der Aldehyde und Ketone, Stereochemie des dreiwerthigen Stickstoffs.)

I. Aromatische Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe —CHO (*Methylal-, Methanoyl-* oder Formyl-Gruppe) direct in den Benzolkern eingreifend enthalten, können aus den Kohlenwasserstoffen von gleicher Kohlenstoffzahl durch Vermittelung der in der Seitenkette chlorirten Verbindungen (vgl. S. 116 u. 119) hergestellt werden. Aus den Dihalogenderivaten entstehen sie durch Austausch der beiden Chloratome gegen ein Sauerstoffatom:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot CHO + 2HCl;$$

diese Reaction kann man durch verschiedene Agentien — Erhitzen mit Wasser allein[2], mit Wasser und Calciumcarbonat, mit Wasser und geringen als Contactsubstanz wirkenden Mengen von Eisen oder Eisen-

[1] Chabrié, Ann. ch. [6] **20**, 202 (1890). — Krafft u. Vorster, Ber. **26**, 2817 (1893). — Krafft u. Lyons, Ber. **27**, 1761, 1768 (1894); **29**, 424 (1896). — Kunckell, Ber. **28**, 609 (1895). — Zeiser, ebenda, 1670. — Krafft u. Kaschau, Ber. **29**, 428 (1896).

[2] Vgl. Limpricht, Ann. **139**, 319 (1866).

salzen[1], mit Pottaschelösung[2], Digeriren mit starker (eventuell schwach rauchender) Schwefelsäure[3], Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure[4] — herbeiführen. Geht man von den Monohalogenverbindungen aus, so muss man, abgesehen vom Austausch des Halogenatoms, noch für Oxydation sorgen:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + O = C_6H_5 \cdot CHO + HCl;$$

Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Lösungen von Schwermetallnitraten (Bleinitrat, Kupfernitrat) bewirkt eine derartige Umwandlung[5].

Sehr geeignet zur Darstellung solcher aromatischer Aldehyde ist in manchen Fällen die Étard'sche Reaction[6] (vgl. S. 107), bei welcher die Oxydation der Methylgruppe $—CH_3$ zur Methylalgruppe —CHO durch Chromylchlorid ausgeführt wird.

Von den leicht gewinnbaren aromatischen α-Ketonsäuren[7] (vgl. Phenylglyoxylsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$) gelangt man sehr glatt zu den Anilen der Aldehyde (vgl. S. 515), indem man sie mit Anilin erhitzt:

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2H + NH_2 \cdot C_6H_5 - H_2O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$$
$$= (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 + CO_2;$$

aus den Anilen kann man dann durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure leicht die Aldehyde gewinnen:

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 + H_2O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHO + H_2N \cdot C_6H_5.$$

Handelt es sich um die Darstellung von Aldehyden, in deren Molecülen die Aldehydgruppe vom Benzolkern noch durch Zwischenglieder getrennt ist, so geht man in der Regel von den entsprechenden Säuren aus und destillirt ihre Calciumsalze mit Calciumformiat (vgl. Bd. I, S. 383—384), z. B.:

$$(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2Ca + (H \cdot CO \cdot O)_2Ca = 2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot H + 2CaCO_3.$$

In ihrem Verhalten sind die aromatischen Aldehyde den aliphatischen Aldehyden (vgl. Bd. I, S. 387 ff.) im Allgemeinen analog. So gehen sie durch Oxydation leicht — schon beim Stehen an der Luft — in die entsprechenden Säuren über und reduciren daher alkalische Silberlösung (aber nicht[8] alkalische Kupferlösung). Sie liefern durch Reduction primäre Alkohole, vereinigen sich mit Natriumbisulfit und mit Cyanwasserstoff, condensiren sich mit Mercaptanen zu Mercaptalen[9] etc. etc.

---

[1] P. Schultze, Ber. **28 Ref.**, 879 (1895); **29 Ref.**, 314 (1896).

[2] Meunier, Bull. **38**, 160 (1882).

[3] Oppenheim, Ber. **2**, 212 (1869). — O. Fischer, D. R.-Pat. 25 827 (1883), vgl. Friedländer (Fortschritte d. Theerf.-Fabr.) I, S. 42. — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-Pat. 32 238 (1884), vgl. Friedländer I, S. 145. — Erdmann u. Schwechten, Ann. **260**, 67 (1890). — Erdmann, Ann. **272**, 151 (1893).

[4] Anschütz, Ann. **226**, 18 (1884). — Erdmann u. Kirchhoff, Ann. **247**, 368 (1888).

[5] Lauth u. Grimaux, Bull. **7**, 106 (1867).

[6] Vgl. ausser den S. 107 citirten Stellen auch v. Miller u. Rohde, Ber. **24**, 1356 (1891). — Ferner: Wörner, Ber. **29**, 153 (1896).

[7] Bouveault, Compt. rend. **122**, 1543 (1896). [8] Vgl. Tollens, Ber. **14**, 1950 (1881).

[9] Vgl.: Baumann, Ber. **18**, 884 (1885). — Fasbender, Ber. **20**, 461 (1887); **21**, 1476 (1888).

Mit Ammoniak reagiren sie indessen nicht unter Anlagerung (vgl. Bd. I, S. 393—394) und Bildung von sogenannten „Aldehydammoniaken", sondern unter Austritt des Sauerstoffs, z. B.:

$$3C_6H_5\cdot CHO + 2NH_3 = (C_6H_5\cdot CH)_3N_2 + 3H_2O;$$

die so entstehenden Condensationsprodukte werden „Hydramide" genannt (vgl. Hydrobenzamid S. 482).

Gleichfalls unter Austritt des Sauerstoffs reagiren sie sehr leicht auf primäre Ammoniakderivate, wie Hydroxylamin, primäre Amine und Hydrazine:

$$C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot OH = C_6H_5\cdot CH:N\cdot OH + H_2O$$
$$C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O;$$

an den so entstehenden Verbindungen sind eigenthümliche Isomerieverhältnisse beobachtet worden, welche mit Beobachtungen an analogen Derivaten der aromatischen Ketone zur Entwickelung der „Stickstoff-Stereochemie" geführt haben. Diese Verbindungen, die daher etwas ausführlicher besprochen werden müssen, sind in einem besonderen Abschnitt — S. 500ff. — zusammengefasst.

Auch Polymerisationsprocesse sind vielfach bei den aromatischen Aldehyden beobachtet, aber nicht in jener für manche aliphatische Aldehyde charakteristischen Weise, die unter Verkettung mittelst der Sauerstoffatome zur Bildung von leicht wieder entpolymerisirbaren Modificationen führt (vgl. Paraformaldehyd, Paraldehyd Bd. I, S. 399—400, 406). In manchen Fällen[1] erfolgt unter der Einwirkung von Cyankalium Zusammentritt zweier Aldehydmolecüle zu einem Molecül eines Ketonalkohols:

$$C_6H_5\cdot CHO + CHO\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$$

— Benzoïncondensation[2] (vgl. unter Benzoïn). Eine andere Art der Polymerisation[3] ist beim Erhitzen des Benzaldehyds mit einer kleinen Menge Natriumbenzylat beobachtet; es entsteht Benzylbenzoat:

$$C_6H_5\cdot CHO + CHO\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot C{\lt}^{O}_{O\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$$

— wahrscheinlich unter intermediärer Bildung einer Orthobenzenylverbindung:

$$2C_6H_5\cdot CHO + NaO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot C\begin{cases}ONa\\ O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{cases},$$

welche leicht in Natriumbenzylat und Benzylbenzoat zerfällt:

$$C_6H_5-C\begin{cases}ONa\\ O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{cases} = C_6H_5\cdot C{\lt}^{O}_{O\cdot CH_2\cdot C_6H_5} + NaO\cdot CH_2\cdot C_6H_5.$$

[1] Vgl. ZINCKE, Ann. **216**, 316 Anm. (1883).
[2] Zur Erklärung vgl. NEF, Ann. **287**, 342 Anm. (1895).
[3] CLAISEN, Ber. **20**, 649 (1887).

Der letzterwähnte Polymerisationsvorgang führt zu einem Produkt, das bei der Verseifung mit Alkalien:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + KOH = C_6H_5\cdot CO\cdot OK + OH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$$

ein Reductionsprodukt des angewendeten Aldehyds neben einem Oxydationsprodukt liefert. Dass die aromatischen Aldehyde durch Alkalien theils zum Alkohol reducirt[1] und gleichzeitig theils zur Säure oxydirt werden[2], ist schon S. 466 erwähnt; bei diesem Vorgang spielt vermuthlich die Bildung von Zwischenprodukten in ähnlicher Art, wie sie eben angenommen wurde, eine Rolle[3].

Für Condensationsreactionen, bei denen das Aldehydsauerstoffatom mit Wasserstoffatomen aus anderen Molecülen als Wasser austritt, erweisen sich die aromatischen Aldehyde als besonders geeignet, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CHO + 2C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5\cdot CH\{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\}_2 + H_2O$$
$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot ONa = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot ONa + H_2O$$
etc.

Den zweiwerthigen, einfachsten Aldehydrest $C_6H_5\cdot CH<$, welcher durch solche Reactionen in die verschiedensten Bindungsformen übergeführt werden kann, bezeichnet man als Benzyliden-Rest (vgl. Bd. I, S. 534) oder Benzal-Rest.

A. Die einwerthigen aromatischen Aldehyde.

Benzaldehyd $C_6H_5\cdot COH$ (Benzoylwasserstoff, *Methylalbenzen*) ist der einfachste aromatische Aldehyd. Man begegnete ihm zuerst bei der Untersuchung des flüchtigen Oels, das aus den bitteren Mandeln durch Destillation mit Wasser erhalten wird, und gab ihm daher den auch heute noch vielfach üblichen Namen **„Bittermandelöl"**; in diesem Oel tritt der Benzaldehyd als Spaltungsprodukt des Amygdalins auf (vgl. Bd. I, S. 1000, ferner Bd. II unter Amygdalin). Im Laufe ihrer berühmten Untersuchungen über das Benzoylradical (vgl. Bd. I, S. 53) stellten Wöhler u. Liebig[2] die Zusammensetzung des Benzaldehyds und seine Beziehungen zur Benzoësäure, zum Benzoylchlorid etc. fest.

Benzaldehyd wird heute fabrikmässig[4] in grossem Massstab aus Toluol dargestellt. Man erzeugt zunächst durch Chlorirung von Toluol (vgl. S. 119) ein Produkt, welches wesentlich aus Benzalchlorid $C_6H_5\cdot CHCl_2$ besteht, und verwandelt dies durch Erhitzen mit Kalkmilch in eisernen Kesseln unter Druck in Benzaldehyd, welcher dann mit Dampf übergetrieben und durch Lösen in Natriumbisulfitlösung und Destillation gereinigt wird. Da das der Verseifung mit Kalkmilch unterworfene Produkt neben Benzalchlorid auch Benzotrichlorid $C_6H_5\cdot CCl_3$ enthält, so erhält man als Nebenprodukt durch Zersetzung des Trichlorids noch Benzoësäure.

---

[1] Cannizzaro, Ann. **88**, 129 (1853). — Kraut, Ann. **92**, 67 (1854).

[2] Wöhler u. Liebig, Ann. **3**, 249 (1832); **22**, 1 (1837).

[3] Vgl. Claisen, Ber. **20**, 646 (1887).

[4] Vgl. Friedländer, Fortschritte d. Theerf.-Fabrikation I (Berlin 1888), S. 9, 23—26. — Caro, Ber. **25c**, 1003 (1892).



Benzaldehyd ist eine farblose, intensiv bittermandelartig riechende, mit Wasser nicht mischbare, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei $-13\cdot5^{0}$ erstarrt[1]; er siedet[2] unzersetzt bei 180°, besitzt das specifische Gewicht[3] 1·050 bei 15° und löst sich selbst in 300 Thln. Wasser noch nicht vollständig[4]. Schon beim Stehen an der Luft oxydirt er sich allmählich zu Benzoësäure; setzt man ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, welchem durch Anrühren mit Sand oder dergl. eine grosse Oberfläche gegeben ist, der Luft aus, so erfolgt unter gleichzeitigem Auftreten von Ozon Oxydation zu Benzoylsuperoxyd[5] $(C_6H_5\cdot CO)_2O_2$ (vgl. S. 547). Eine Lösung von Benzaldehyd in Aether oder Benzol nimmt Natrium[6] ohne Wasserstoffentwickelung unter Bildung einer Natriumverbindung $[C_6H_5\cdot CH(O\cdot Na)-]_2$ auf, welche bei der Zersetzung mit Wasser Hydrobenzoïn $[C_6H_5\cdot CH(OH)-]_2$ liefert. Durch Einleiten von Chlor wird Benzaldehyd in Benzoylchlorid $C_6H_5\cdot CO\cdot Cl$ (S. 545) verwandelt[7].

Das **Hydrobenzamid**[8] $(C_6H_5\cdot CH)_3N_2$ (vgl. S. 470), welches durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd entsteht, bildet rhombische Octaëder, schmilzt bei 110° und löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Schon durch kalte Mineralsäuren wird es wieder in Benzaldehyd und Ammoniak zerlegt. Reducirt man es in kalter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so erhält man neben Dibenzylamin wenig Benzylamin:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH{=}N \\ C_6H_5\cdot CH{=}N \end{matrix}\!\!\!>CH\cdot C_6H_5 + 6H = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2.$$

Durch Erhitzen für sich, sowie auch durch andere Einflüsse, geht Hydrobenzamid in Derivate des Glyoxalins (s. dort) — Amarin und Lophin — über. Leitet man Chlorwasserstoffgas über eine Benzollösung von Hydrobenzamid, die mit der für 2 Mol. berechneten Menge möglichst wasserfreien Alkohols versetzt ist, so entsteht nach der Gleichung:

$$(C_6H_5\cdot CH{:}N)_2CH\cdot C_6H_5 + 2C_2H_5\cdot OH + 2HCl = 2C_6H_5\cdot CH{:}NH.HCl + (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot C_6H_5$$

neben Benzylidendiäthyläther das **Benzylidenimidchlorhydrat**[9], welches bei 181° unter schwachem Blasenwerfen schmilzt, durch Wasser momentan in Benzaldehyd und Salmiak, durch Alkali unter Bildung von Hydrobenzamid zersetzt wird.

Weitere stickstoffhaltige Derivate des Benzaldehyds vgl. S. 500 ff.

Von den stickstofffreien Derivaten des Benzaldehyds seien noch die acetalartigen Verbindungen mit mehrwerthigen Alkoholen erwähnt, deren Wichtigkeit für die Erkennung der mehrwerthigen Alkohole schon Bd. I, S. 603 hervorgehoben wurde[10]. Auffällig ist, dass die Zusammensetzung der aus isomeren

[1] Haase, Ber. **26**, 1053 (1893). — Altschul u. v. Schneider, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 24 (1895). [2] Kahlbaum, Siedetemp. u. Druck, S. 92.
[3] Kopp, Ann. **94**, 314 (1855). — Mendelejew, Jb. **1860**, 7 Anm.
[4] Flückiger, Jb. **1875**, 482. [5] E. Erlenmeyer jun., Ber. **27**, 1959 (1894).
[6] Church, Ann. **128**, 295 (1863). — Beckmann u. Paul, Ann. **266**, 25 (1891).
[7] Wöhler u. Liebig, Ann. **3**, 262 (1832). — H. Gautier, Ann. ch. [6] **14**, 362 (1888).
[8] Laurent, Ann. **21**, 130 (1836). — Rochleder, Ann. **41**, 89 (1842). — Wicke, Ann. **102**, 368 (1857). — Engelhardt, Ann. **110**, 77 (1858). — Borodine, ebenda, 78. — Ekmann, Ann. **112**, 151 (1859). — Lieke, ebenda, 303. — Otto, ebenda, 305. — Rau, Ber. **14**, 443 (1881). — O. Fischer, Ber. **19**, 748 (1886). Ann. **241**, 329 (1887). — Lachowicz, Monatsh. **9**, 695 (1888). [9] Busch, Ber. **29**, 2137, 2143 (1896).
[10] Ausser den daselbst citirten Abhandlungen vgl. noch: E. Fischer, Ber. **26**. 637 (1893); **27**, 1530 ff. (1894). — E. Fischer u. Fay, Ber. **28**, 1979 (1895).

Alkoholen unter den gleichen Bedingungen entstehenden Produkte eine sehr wechselnde ist; so fixirt Mannit drei, Sorbit zwei Benzylidengruppen, während Dulcit unter denselben Umständen überhaupt kein krystallisirtes Produkt liefert.

In der Technik findet Benzaldehyd Verwendung zur Darstellung der wichtigen Farbstoffe der Malachitgrüngruppe, ferner zur Darstellung von Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie direct als Parfümeriemittel.

Im Laboratorium verwendet man in allen Fällen, wo es sich darum handelt einen Aldehyd in Reaction zu bringen, in erster Linie den Benzaldehyd, da er der am leichtesten in reinem Zustand zugängliche Repräsentant der Aldehyde ist.

Die übrigen einwerthigen Aldehyde der Benzolkohlenwasserstoffe, über welche die Tabelle Nr. 58 auf S. 484 eine Uebersicht giebt, sind meist schwierig zu gewinnen und nur gelegentlich Gegenstand von Untersuchungen geworden.

Verhältnissmässig leicht zugänglich und daher auch häufiger benutzt ist nur noch der p-Isopropylbenzaldehyd $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(Methylal-1-Methoäthyl-4-benzen)*, welcher im Römisch-Kümmelöl — durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum mit Wasser bereitet — sich findet und daher gewöhnlich p-**Cuminaldehyd**[1] (Cuminol) genannt wird. Seine Constitution ergiebt sich daraus, dass er durch verdünnte Salpetersäure zu Cuminsäure (S. 541), durch Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt wird. Constanten vgl. in der Tabelle Nr. 58 auf S. 484.

Citate zu der Tabelle Nr. 58 auf S. 484: [1] Kolbe, Ann. **98**, 344 (1856.) — [2] Dumas u. Péligot, Ann. **14**, 59 (1835). — [3] Toel, Ann. **70**, 5 (1849). — [4] Limpricht, Ann. **144**, 308 (1867). — [5] Guckelberger, Ann. **64**, 60 (1848). — [6] Kolbe, Ann. **118**, 122 (1861). — [7] Baeyer, Ann. **140**, 296 (1866). — [8] Piria, Ann. **100**, 105 (1855). — [9] Chiozza, Ann. **85**, 232 (1853). — [10] Cahours, Ann. Suppl. **2**, 253 (1863). — [11] Pettenkofer, Ann. **122**, 77 (1862). — [12] Peltz, Jb. **1864**, 354. — [13] Th. Müller, Ann. **111**, 144 (1859). — [14] Völkel, Ann. **52**, 361 (1844). — [15] Bertagnini, Ann. **85**, 183 (1853). — [16] Müller u. Limpricht, Ann. **111**, 136 (1859). — [17] Barreswil u. Boudeault, Ann. **52**, 360 (1844). — [18] Schönbein, Ann. **102**, 129 (1857). J. pr. **75**, 73 (1858). — [19] Kempf, J. pr. [2] **1**, 412 (1870). — [20] Rembold, Ann. **138**, 189 (1866). — [21] Berthelot, Jb. **1867**, 346. — [22] Schiff, Ann. **154**, 346 Anm. (1870). — [23] Hlasiwetz u. Barth, Ann. **139**, 86 (1866). — [24] Wöhler u. Frerichs, Ann. **65**, 336 (1848). — [25] Brodsky, Monatsh. **8**, 27 (1887). — [26] Michael u. Ryder, Ber. **20 Ref.**, 505 (1887). — [27] Messinger u. Engels, Ber. **21**, 332 (1888). — [28] Pinner, Ber. **22**, 1598 (1889). — [29] Litthauer, Ber. **22**, 2144 (1889). — [30] Loth u. Michaelis, Ber. **27**, 2548 (1894). — [31] Vgl. ferner die Citate auf S. 481—482. — [32] Rayman, Bull. **27**, 498 (1877). — [33] Bornemann, Ber. **17**, 1462 (1884). — [34] Kröber, Ber. **23**, 1029, 1033 (1890). — [35] Grimaux u. Lauth, Bull. **7**, 233 (1867). — [36] Gundelach, Compt. rend. **82**, 1445 (1876). — [37] Étard, Ann. ch. [5] **22**, 243 (1881). — [38] W. Müller, Ber. **20**, 1213 (1887). — [39] Cannizzaro, Ann. **124**, 254 (1862). — [40] Cannizzaro, Ann. **119**, 254 (1861). — [41] Glaser, Ann. **147**, 100 (1868). — [42] Zincke, Ann. **216**, 301 (1882). — [43] Forrer, Ber. **17**, 982

[1] Gerhardt u. Cahours, Ann. **38**, 70 (1841). — Kraut, Ann. **92**, 67 (1854). — Kopp, Ann. **94**, 316 (1855). — Mendelejew, Jb. **1860**, 7 Anm. — Trapp, Ann. **108**, 386 (1858). — Louguinine, Compt. rend. **64**, 785 (1867). — Errera, Gazz. chim. **14**, 278 (1884). — Kahlbaum, Siedetemperatur u. Druck, S. 86. — Widmann, Ber. **15**, 166 (1882). — Westenberger, Ber. **16**, 2994 (1883). — Uebel, Ann. **245**, 302 (1888).

Tabelle Nr. 58.

Empirische Formel	Aufgelöste Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
C_7H_6O	$C_6H_5 \cdot CHO$	Benzaldehyd [1—31.75.77—80.82—85.87.88.91.92] .	*Methylalbenzen*	180°	1·064 (0°)
C_8H_8O	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$	Ortho-Toluylaldehyd [32—34]	*Methyl-1-Methylal-2-benzen* . .	199°	—
„	„	Meta- „ [33.35—38]	„ *-1-* „ *-3-* „ . .	199°	1·037 (0°)
„	„	Para- „ [33.34.39.90]	„ *-1-* „ *-4-* „ . .	204°	—
„	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$	Phenylacetaldehyd [37.40—47.89]	*Aethylalbenzen*	205—207°	1·085
$C_9H_{10}O$	$C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CHO$	Hydrozimmtaldehyd [47.48]	*Propylalbenzen*	—	—
„	$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHO$	Dimethylbenzaldehyd [49]	*Dimethyl-1.3-Methylal-5-benzen* .	220—222°	—
„	„	„ [50.90]	„ *-1.3-* „ *-4-* „ .	215—216°	—
$C_{10}H_{12}O$	$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$	Cuminaldehyd [51]	*Methylal-1-Methoäthyl-4-benzen* .	232°	0·983 (0°)
„	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$	p-Methyl-hydratropaaldehyd [17.52.53] . .	*Methyl-1-Methoäthylal-4-benzen* .	222—224°	0·994 (13°)
„	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$	Phenylisobutyraldehyd [48]	*Metho-1²-propylal-benzen* . . .	226—227°	—
„	$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CHO$	Trimethylbenzaldehyd [76.81]	*Trimethyl-1.3.5-Methylal-2-benzen*	235—240°	—
		Nitroderivate des Benzaldehyds.		Schmelzpunkt:	
$C_7H_5NO_3$	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$	Ortho-Nitrobenzaldehyd [54—63]	*Methylal-1-nitro-2-benzen* . . .	+46°	—
„	„	Meta- „ [15.60.62—67.86] . .	„ *-1-* „ *-3-* „ . . .	58°	—
„	„	Para- „ [59.60.62.63.68—74.86]	„ *-1-* „ *-4-* „ . . .	107°	—

(1884). — [44] ERLENMEYER u. LIPP, Ber. **16**, 1286 (1883). Ann. **219**, 179 (1883). — [45] RADSZISZEWSKI, Ber. **9**, 372 (1876). — [46] ZINCKE u. BREUER, Ann. **226**, 48 (1884). — [47] v. MILLER u. ROHDE, Ber. **23**, 1070 (1890); **24**, 1356 (1891). — [48] v. MILLER u. ROHDE, Ber. **23**, 1079 (1890). — [49] ÉTARD, Compt. rend. **97**, 910 (1883). — [50] HINRICHSEN, Ber. **21**, 3085 (1888); **22**, 121 (1889). — [51] Vgl. die Citate unter Nr. 1 auf S. 483. — [52] v. RICHTER u. SCHÜCHNER, Ber. **17**, 1931 (1884). — [53] ERRERA, Ber. **23 Ref.**, 58 (1890). — [54] RUDOLPH, Ber. **13**, 310 (1880). — [55] GABRIEL u. RUD. MEYER, Ber. **14**, 829 (1881). — [56] P. FRIEDLÄNDER u. HENRIQUES, Ber. **14**, 2801 (1881); **15**, 2105 (1882). — [57] EINHORN, Ber. **17**, 119 (1884). — [58] BAEYER u. DREWSEN, Ber. **15**, 2856 (1882). — [59] HOMOLKA, Ber. **17**, 1902 (1884). — [60] LEPETIT, Ber. **20**, 1338 (1887). — [61] LÜDY, Monatsh. **10**, 295 (1889). — [62] R. COHN, Ber. **25**, 2457 (1892). — [63] SIEBER u. SMIRNOW, Monatsh. **8**, 88 (1887). — [64] BERTAGNINI, Ann. **79**, 260 (1851). — [65] WIDMAN, Ber. **13**, 678 (1880). — [66] EHRLICH, Ber. **15**, 2010 (1882). — [67] LIPPMANN u. HAWLICZEK, Ber. **9**, 1463 (1876). — [68] O. FISCHER u. GREIFF, Ber. **13**, 670 (1880). — [69] BAEYER, Ber. **14**, 2317 (1881). — [70] FRIEDLÄNDER, Ber. **14**, 2577 (1881). — [71] FRIEDLÄNDER u. MÄHLY, Ann. **229**, 212 (1885). — [72] BARBER, Ber. **16**, 2714 (1883). — [73] v. RICHTER, Ber. **19**, 1060 (1886). — [74] O. FISCHER, Ber. **14**, 2524 (1881). — [75] WILLGERODT, Ber. **21**, 535 (1888). — [76] FEITH, Ber. **24**, 3544 (1891). — [77] J. WEBER, Arch. f. Pharm. **232**, 243 (1891). — [78] BARBAGLIA u. MARQUARDT, Ber. **24**, 1881 (1891). — [79] K. BÜLOW, Ber. **26**, 1972 (1893). — [80] LEEDS, Ber. **17 Ref.**, 287 (1884). — [81] HANTZSCH u. LUCAS, Ber. **28**, 745 (1895). — [82] TIEMANN, Ber. **19**, 355 (1886). — [83] WALTER, J. pr. [2] **51**, 107 (1895). — [84] BEHRENS, Anleitg. zur mikrochem. Analyse organ. Verbindungen, Heft 1 (Hamburg u. Leipzig 1895), S. 57. — [85] H. KAUFFMANN, Chem. Centralblatt **1896 I**, 101. — [86] VAUBEL, J. pr. [2] **52**, 551 (1895). — [87] H. SCHIFF, Ann. **291**, 368 (1896). — [88] FAGARD, Bull. [3] **13**, 1067 (1895). — [89] E. FISCHER, Ber. **29**, 213 (1896). — [90] BOUVEAULT, Compt. rend. **122**, 1543 (1896). — [91] LÜDY, Arch. f. Pharm. **231**, 52 (1893). — [92] DENNER, ebenda, 97.

B. Substitutionsprodukte der einwerthigen aromatischen Aldehyde.

Von Interesse sind die **Nitroderivate des Benzaldehyds** $C_6H_4(NO_2)\cdot CHO$ *(Methylal-nitro-benzene)*. Benzaldehyd kann mit Salpeterschwefelsäure nitrirt werden und liefert als Hauptprodukt Metanitrobenzaldehyd, der auf diesem Wege leicht rein dargestellt werden kann; daneben entsteht in viel geringerer Menge Orthonitrobenzaldehyd. Letzterer kann indess in ganz reinem Zustand aus dem Nitrirungsgemisch kaum, dagegen ziemlich leicht durch Oxydation von Orthonitrozimmtsäure $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ mit Kaliumpermanganat erhalten werden. Paranitrobenzaldehyd gewinnt man aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 162—163) durch Kochen mit Bleinitratlösung (vgl. S. 479), aus p-Nitrotoluol durch Einwirkung von Chromylchlorid (vgl. S. 479) oder wohl am besten durch Oxydation von p-Nitrozimmtsäure.

Ueber die Schmelzpunkte der drei isomeren Nitrobenzaldehyde, sowie die bezügliche Original-Literatur vgl. die Tabelle Nr. 58 auf S. 484. Die Verbindungen werden als relativ leicht erhältliche Aldehyde bei wissenschaftlichen Untersuchungen nicht selten verwendet. Durch sein Verhalten ist besonders der Orthonitrobenzaldehyd interessant. Lässt man ihn auf Aceton in Gegenwart von verdünnter Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak wirken, so bildet sich in reichlicher Menge Indigblau (BAEYER u. DREWSEN):

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \underbrace{NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3}_{C_{10}H_{11}NO_4},$$

$$2C_{10}H_{11}NO_4 = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2CH_3\cdot CO\cdot OH + 2H_2O;$$

diese sehr glatt verlaufende, merkwürdige Reaction findet neuerdings, wenn auch in beschränktem Mass, technische Verwendung, indem man das in der ersten Phase entstehende o-Nitrophenylmilchsäureketon in Form seiner Bisulfit-Verbindung[1] zur Erzeugung feinerer Indigodrucke benutzt. (Weiteres vgl. unter Indigblau). — Gleichfalls eigenartig ist das Verhalten des Orthonitrobenzaldehyds bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak oder Zinn und Eisessig (FRIEDLÄNDER u. HENRIQUES); es bildet sich eine mit Wasserdampf sehr leicht flüchtige, schwach basische, ölige, zugleich nach Pflanzenbasen und Bittermandelöl riechende Substanz C_7H_5NO, welche man früher als Anhydrid der Anthranilsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ NH\end{matrix}\right. \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-OH\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

ansprach und daher **Anthranil**[2] genannt hat, die aber mit grösserer Wahrscheinlichkeit als Anhydrid des Methylal-phenylhydroxylamins aufzufassen ist:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ NO_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ NH(OH)\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle O.$$

o-Nitrobenzaldehyd — Methylalphenylhydroxylamin — Anthranil

Die Bildung von Körpern der Indigogruppe und von „Anthranilen" erfolgt allgemein bei Verbindungen, welche die Nitrogruppe und Methylalgruppe orthoständig zu einander enthalten.

Orthoamidobenzaldehyd[3] $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(Methylal-1-amino-2-benzen)* entsteht sowohl aus o-Nitrobenzaldehyd, wie auch aus Anthranil durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak. Er bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse silberglänzende Blättchen, schmilzt bei 39—40°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und ertheilt denselben einen durchdringenden, an Indigküpe erinnernden Geruch. Durch verdünnte Mineralsäuren wird er sehr leicht in ein Condensationsprodukt $C_{14}H_{12}N_2O$ übergeführt; mit Acetaldehyd condensirt er sich in Gegenwart von Natronlauge zu Chinolin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3\\ \vdots\\ CHO\end{matrix} - 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \quad\ \ |\\ N=CH\end{matrix}\right. .$$

Paraamidobenzaldehyd[4] *(Methylal-1-amino-4-benzen)* entsteht neben p-Toluidin sehr leicht und glatt in höchst merkwürdiger Reaction aus p-Nitrotoluol[5], wenn man nämlich 20 g der letzteren Verbindung und 80 g Alkohol zu einer Lösung giebt, welche durch Kochen von 12 g Schwefelblumen mit 20 g Natron und 80 g Wasser unter Rückfluss bereitet ist, und nun bis zum Verschwinden des Nitrotoluols (etwa eine Stunde) weiter kocht; nach dem Abtreiben des p-Toluidins mit Wasserdampf gewinnt man den Amidobenzaldehyd aus der rückständigen Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinter-

[1] KALLE u. Co., D. R.-Pat. No. 73 377, vgl. FRIEDLÄNDER III, S. 286.

[2] FRIEDLÄNDER u. HENRIQUES, Ber 15, 2105 (1882). — FRIEDLÄNDER u. SCHREIBER, Ber. 28, 1382 (1895).

[3] GABRIEL, Ber. 15, 2004 (1882). — FRIEDLÄNDER, ebenda, 2572. — GABRIEL u. HERZBERG, Ber. 16, 2003 (1883). — FRIEDLÄNDER u. GÖHRING, Ber. 17, 456 (1884). — V. MEYER, Ber. 25, 2188 Anm. (1892). — ELIASBERG u. FRIEDLÄNDER, ebenda, 1752.

[4] Vgl. GABRIEL u. HERZBERG, Ber. 16, 2000 (1883).

[5] T. SANDMEYER (Privatmittheilung). — Vgl. GEIGY u. Co., D. R.-Pat. No. 86 874 u. 87 255 referirt im Chem. Centralbl. 1896 II, 222 u. 613. — Vgl. über technische Verwendung des p-Amidobenzaldehyds JAUBERT, Histoire de l'industrie suisse des matières color. artificielles (Genève 1896). S. 92—93.

bleibt der Amidobenzaldehyd, der aus dem Nitrotoluol durch eine Wanderung des Sauerstoffs von der Nitro- zur Methyl-Gruppe gebildet ist, als krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 69·5—71·5°, die anfangs in Wasser löslich ist, bald aber in eine amorphe unlösliche Modification übergeht.

Condensirt man Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von Chlorzink unter Vermeidung höherer Temperaturen, so erhält man Verbindungen:

$$CCl_3\cdot CH(OH)_2 + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O,$$

welche bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali Chloroform abspalten und in dialkylirte Amidoderivate aromatischer Aldehyde[1] übergehen:

$$CCl_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = CHCl_3 + CHO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2.$$

C. Mehrwerthige aromatische Aldehyde[2].

Die aromatischen Aldehyde mit mehreren Methylalgruppen —CHO sind bisher nur wenig untersucht. Erwähnt sei nur der **Terephtalaldehyd** $C_6H_4(CHO)_2$ *(Dimethylal-1.4-benzen)*, welcher aus Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (vgl. S. 120) durch Kochen mit Bleinitratlösung, aus Xylenylbromid $C_6H_4(CHBr_2)_2$ (vgl. S. 121) durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhalten wird; er bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 116°, siedet bei etwa 245—248°, löst sich in etwa 60 Thln. siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

D. Ungesättigte aromatische Aldehyde.

Leicht zugänglich ist der **Zimmtaldehyd**[3] $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO$ (β-Phenylakrolein, *Propenylal-benzen*). Er bildet den Hauptbestandtheil des „Zimmtöls" (Cassiaöls), welches durch Destillation der Zimmtrinde (von Cinnamonium cassia und Cinnamonium ceylonicum) und der Blätter[4] von Cinnamonium cassia mit Wasserdämpfen gewonnen wird, und kann daraus leicht mit Hülfe seiner Natriumbisulfitverbindung rein abgeschieden werden. Auch kann er synthetisch durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd in Gegenwart von schwacher Natronlauge bereitet werden:

$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CHO - H_2O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO$$

---

[1] Boessneck, Ber. **18**, 1516 (1885); **19**, 365 (1886). — Knöfler u. Boessneck, Ber. **20**, 3193 (1887). — Rousset, Bull. [3] **11**, 318 (1894). — H. Weil, Ber. **27**, 3316 (1894).

[2] Grimaux, Compt. rend. **83**, 825 (1876). — Westenberger, Ber. **16**, 2994 (1883). — Colson, Bull. **42**, 154 (1884). — Colson u. Gautier, Ann. ch. [6] **11**, 25, 28 (1887). Bull. **45**, 508 (1886). — W. Löw, Ber. **18**, 2072 (1885). Ann. **231**, 361 (1885). — Hjelt, Ber. **18**, 2880 (1885). — Faust, V. Meyer, Ber. **20**, 507, 509 Anm., 2005 (1887). — Hönig, Monatsh. **9**, 1150 (1888).

[3] Dumas u. Péligot, Ann. **14**, 50 (1835). — Laurent, J. pr. **27**, 309 (1842). — Mulder, Ann. **34**, 147 (1840). — Bertagnini, Ann. **85**, 271 (1853). — Strecker, Ann. **93**, 370 (1855). — Chiozza, Ann. **97**, 350 (1856). — Piria, Ann. **100**, 105 (1856). — Zincke u. v. Hagen, Ber. **17**, 1814 (1884). — Peine, ebenda, 2109. — E. Fischer, ebenda, 575. — Brühl, Ann. **235**, 18 (1886). — Brodsky, Monatsh. **8**, 36 (1887). — Rebuffat, Ber. **23 Ref.**, 334 (1890). — Naar, Ber. **24**, 244 (1891). — Weber, Arch. f. Pharm. **230**, 235 (1891). — Dollfus, Ber. **25**, 1919 (1892). — Bamberger u. Goldschmidt, Ber. **27**, 1954 (1894). — Behrens, Anleitg. z. mikrochem. Analyse org. Verbdgn., Heft 1 (Hamburg u. Leipzig **1895**), S. 60. — Duyk, Chem. Centralbl. **1896 II**, 358.

[4] Das „Zimmtblätteröl" des Handels (aus den Blättern von Cinnamonium ceylonicum) dagegen enthält als Hauptbestandtheil Eugenol (vgl. S. 433—434).



— eine Reaction, welche auch zur Gewinnung von Substitutionsprodukten und Homologen[1] dienen kann:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CHO - H_2O = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$$
$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot CHO - H_2O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO.$$

Zimmtaldehyd ist ein helles, aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, siedet unter 20 mm Druck bei 128—130° und besitzt bei 20° das specifische Gewicht 1·050. Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung behandelt, liefert er Hydrocinnamid $(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH)_3N_2$ — weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 106°, gegen Säuren im Gegensatz zum Hydrobenzamid (S. 482) sehr beständig.

II. Aromatische Ketone.

Unter den aromatischen Ketonen findet man solche, welche zu beiden Seiten der Carbonylgruppe aromatische Kohlenwasserstoffreste enthalten, und solche, welche nur einerseits mit einem aromatischen Rest in Verbindung stehen, z. B.:

$$C_6H_5-CO-C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5-CO-CH_3.$$

Nur die Ketone der letzteren Art — „fett-aromatische Ketone“ — sind in diesem Kapitel zu besprechen, da nur sie Abkömmlinge von einkernigen Benzolkohlenwasserstoffen darstellen. Die rein aromatischen Ketone dagegen sind Derivate von mehrkernigen Benzolkohlenwasserstoffen, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 \text{ ein Derivat von } C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_5,$$

und werden daher erst in der Abtheilung D, welche den mehrkernigen Benzolverbindungen gewidmet ist (vgl. S. 14—15), behandelt.

A. Einfache Ketone.

Zur Darstellung der einfachen fett-aromatischen Ketone kann man den auch für rein aliphatische, gemischte Ketone üblichen Weg einschlagen, nämlich das Gemisch zweier Calciumsalze trocken destilliren (vgl. Bd. I, S. 383), wobei man eine aromatische und eine aliphatische Säure anzuwenden hat, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\ ca \\ CH_3\cdot CO\cdot O\ ca \end{matrix} = CaCO_3 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO.$$

Weit vortheilhafter aber ist es in den meisten Fällen, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen auszugehen und durch Einwirkung

[1] Vgl. v. Miller u. Kinkelin, Ber. 19, 525 (1886).

von aliphatischen Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid[1] (FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction, vgl. S. 97) in ihr Molecül Säurereste eintreten zu lassen, z. B.:

$$C_6H_6 + Cl \cdot CO \cdot CH_3 = HCl + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Die Reaction erfordert nur gelindes Erwärmen und verläuft namentlich bei den Homologen des Benzols sehr glatt; die Methylketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ (R ein Alphylrest, vgl. S. 76) werden dadurch sehr leicht zugänglich; da man von ihnen ausgehend durch Oxydation leicht zu aromatischen Säuren gelangt (vgl. S. 490, 534), so werden diese Methylketone häufig als Zwischenprodukte dargestellt.

Beispiel: Darstellung von Acetomesitylen. 50 g Mesitylen werden mit 60 g frisch destillirtem Acetylchlorid vermischt; nach Verdünnung mit 150 g Schwefelkohlenstoff fügt man unter Umschütteln allmählich 65 g Aluminiumchlorid hinzu, wobei sich die Reaction unter heftiger Salzsäureentwickelung und Erwärmung vollzieht. Man kocht dann noch eine Viertelstunde unter Rückfluss, destillirt den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Acetylchlorid ab und zersetzt den Rückstand durch Einwerfen von Eisstückchen. Darauf destillirt man das Acetomesitylen mit Wasserdämpfen ab und reinigt es nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Rectificiren. Ausbeute: 50 g.

Der eintretende Säurerest begiebt sich in der Regel zu einer der schon vorhandenen Seitenketten in die Parastellung. Nur in gewissen Fällen[2] tritt mehr als ein Säurerest in den Benzolkern ein.

Der Synthese aliphatischer Ketone aus Acetessigester (vgl. Bd. I, S. 385—386) entspricht die Bildung fett-aromatischer Ketone durch Spaltung von Benzoylessigester bezw. seinen Homologen[3], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + OH \cdot C_2H_5$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 + CO_2 + OH \cdot C_2H_5.$$

Die fett-aromatischen Ketone sind flüssige oder leicht schmelzbare krystallinische Verbindungen, farblos, meist von angenehmem aromatischem Geruch, unzersetzt destillirbar, mit Wasser nicht mischbar.

Soweit es sich um Veränderungen der Carbonylgruppe handelt, verhalten sie sich den aliphatischen Ketonen (vgl. Bd. I, S. 387 ff., 409—411) im Allgemeinen analog.

Auffallend erscheint, dass bei den Ketonen, deren Carbonylgruppe einerseits direct in einen aromatischen Kern eingreift, andererseits aliphatisch gebunden ist, der aromatische Theil in gewissen Reactionen an Reactionsfähigkeit vom aliphatischen Theil übertroffen wird, und zwar gerade bei der Einwirkung von Agentien, die in anderen Fällen leicht Substitution des aromatischen Kerns bewirken. So erhält man aus

[1] Vgl. FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. ch. [6] **1**, 506 (1884). — ELBS, Synthetische Methoden (Leipzig 1891) II, S. 152.

[2] BAUM u. V. MEYER, Ber. **28**, 3212 (1895). — V. MEYER, Ber. **29**, 846, 1413 (1896).

[3] BAEYER u. PERKIN jun., Ber. **16**, 2128 (1883).

Phenylmethylketon durch Chlorirung[1], ob man dieselbe nun im Sonnenlichte, bei höherer oder niederer Temperatur oder im Dunkeln bei Gegenwart von Halogenüberträgern vornimmt (vgl. S. 116), stets die in der Seitenkette chlorirten Verbindungen $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl_2$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_3$, während eine Chlorirung im Kern nicht oder nur sehr schwach erfolgt. Wirkt Salpetersäure[2] vom specifischen Gewicht 1·4 auf Phenylmethylketon, so entsteht als Hauptprodukt nicht eine im Kern nitrirte Verbindung, sondern das durch Veränderung der Seitenkette gebildete „Diphenyldinitrosacyl“:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot C\text{———}C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\; N{-}O \cdot O{-}N \end{array} .$$

Bei der Oxydation[3] solcher Ketone mittelst kalter, alkalischer Kaliumpermanganatlösung bleibt die Carbonylgruppe am Benzolkern haften, der aliphatische Rest dagegen wird zur Carboxylgruppe oxydirt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H.$$

Die so entstehenden α-Ketonsäuren werden durch weitere Oxydation indess leicht in einfache Carbonsäuren übergeführt (vgl. S. 534):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO_2H;$$

sie scheinen gegen die Oxydation weniger empfindlich zu sein, wenn die Orthostellung im Benzolkern durch einen Alkylrest besetzt ist, und können daher in solchen Fällen selbst unter Oxydationsbedingungen isolirt werden, die bei nicht orthosubstituirten Ketonen gleich Aboxydation der ganzen Seitenkette zur Carboxylgruppe bewirken.

Eine sehr eigenthümliche Umwandlung[4] erleiden die fett-aromatischen Ketone beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf ca. 250°; es entstehen Säureamide, z. B. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ aus $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

Acetophenon wird gewöhnlich das denkbar einfachste aromatische Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ genannt; dieser Name deutet die Vereinigung des Acetyl- und Phenyl-Restes zu einem ketonartigen Körper an. Das Aceto-

[1] Vgl. H. Gautier, Compt. rend. **104**, 1714 (1887). Ann. ch. [6] **14**, 337 (1889).

[2] Holleman, Ber. **20**, 3360 (1887); **21**, 2835 (1888). Rec. trav. chim. **6**, 82 (1887).

[3] Vgl.: Popoff, Ber. **4**, 720 (1871); **5**, 500 (1872); **6**, 1255 (1873). — Claus u. Wollner, Ber. **18**, 1857 (1885). — Claus, Ber. **19**, 230 (1886). J. pr. [2] **41**, 396. 414, 483 (1890); **42**, 508 (1890); **43**, 138 (1891); **45**, 377 (1892); **46**, 474 (1892); **47**, 420 (1893). — Claus u. Fickert, Ber. **19**, 3182 (1886). — Buchka u. Irish, Ber. **20**, 386, 1762 (1887). — Widman, Ber. **21**, 2230 (1888). — Glücksmann, Monatsh. **11**, 246 (1890). — Claus u. Neukranz, J. pr. [2] **44**, 77 (1891). — V. Meyer u. C. Sohn. Ber. **29**, 846 (1896).

[4] Willgerodt, Ber. **20**, 2469 (1887); **21**, 534 (1888). — Claus, J. pr. [2] **41**, 488, 507, 512 (1890); **42**, 515 (1890); **45**, 378 (1892); **46**, 475, 483 (1892).

phenon — auch als Phenylmethylketon, Acetylbenzol, *Aethanoylbenzen* zu bezeichnen — bildet grosse Krystallblätter, vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit (vgl. Bd. I, S. 388) und liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Methylphenylcarbinol (S. 467) neben einem Pinakon (vgl. Bd. I, S. 387). Schon durch längeres Sieden unter Rückfluss erleidet es Condensation durch Wasserabspaltung unter Bildung von „Dypnon" $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH:C(CH_3){\cdot}C_6H_5$ und Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$ — Vorgänge, welche der Bildung von Mesityloxyd und Mesitylen aus Aceton (vgl. Bd. I, S. 411) entsprechen. Acetophenon übt auf den Organismus eine schlafmachende Wirkung aus[1]; man hat es daher auch „Hypnon" genannt und versucht, es als Schlafmittel einzuführen. Die Constanten des Acetophenons vgl. in der Tabelle Nr. 59 auf S. 493, ebenda Literatur-Angaben.

Von Interesse sind einige einwerthige Substitutionsprodukte des Acetophenons, welche den Substituenten in der Seitenkette enthalten, $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2X$. Um sie bequem bezeichnen zu können, hat man für das Radical $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2$— einen besonderen Namen „Phenacyl" eingeführt[2]. — Die Halogenderivate werden leicht durch Chlorirung bezw. Bromirung des Acetophenons (vgl. S. 490) erhalten und sind ausgezeichnet durch Krystallisationsvermögen, sehr stark thränenreizende Wirkung und grosse Reactionsfähigkeit. **Phenacylchlorid**[3] $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2Cl$ (ω-Chloracetophenon, *Chloroäthanoylbenzen*) schmilzt bei 58—59° und siedet bei 244—245°. **Phenacylbromid**[2,4,5] $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2Br$ (ω-Bromacetophenon, *Bromoäthanoylbenzen*) bildet farblose Prismen und schmilzt bei 50°. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak liefert es **Phenacylamin**[5,6] $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}NH_2$ (ω-Amidoacetophenon, *Amino-1²-Aethanoylbenzen*), das aber unter den Reactionsbedingungen grösstentheils gleich weiter in Diphenylaldin (Isoïndol) verwandelt wird:

$$2C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}NH_2 - 2H_2O - H_2 = \begin{array}{c} \quad N \quad \\ C_6H_5{\cdot}C \qquad C{\cdot}H \\ \| \qquad\quad \| \\ H{\cdot}C \qquad C{-}C_6H_5 \\ \quad N \quad \end{array};$$

[1] Dujardin-Beaumetz u. Bardet, Compt. rend. **101**, 960 (1885). — Mairet u. Combemale, ebenda, 1506. — Vgl. auch über Derivate des Acetophenons von hypnotischer Wirkung: Voswinkel, Ber. **27 Ref.**, 905 (1894). — Vignolo, Ber. **28 Ref.**, 620 (1895).

[2] Staedel, Ber. **16**, 22 (1883).

[3] Graebe, Ber. **4**, 35 (1871). — Staedel, Ber. **10**, 1830 (1877). — Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **1**, 507 (1884). — Gautier, Ann. ch. [6] **14**, 377 (1888).

[4] Emmerling u. Engler, Ber. **4**, 148 (1871). — Hunnius, Ber. **10**, 2006 (1877). — Engler, Ber. **11**, 931 (1878). — Staedel u. Kleinschmidt, Ber. **13**, 836 (1880). — Böttinger, Ber. **14**, 1238 (1881). — Möhlau, Ber. **15**, 2464 (1882). — Blümlein, Ber. **17**, 2578 (1884). — M. Levy, Ber. **20**, 2576 (1887); **21**, 924 (1888). — E. Fischer u. Schmitt, Ber. **21**, 1076 (1888). — Strassmann, Ber. **22**, 419 (1889). — Bischler, Ber. **25**, 2859 (1892).

[5] E. Braun u. V. Meyer, Ber. **21**, 1271, 1947 (1888).

[6] Goedekemeyer, Ber. **21**, 2687 (1888). — Angeli, Ber. **26**, 1716 (1893). — Rupe, Ber. **28**, 254 (1895). — Angeli u. Rimini, Chem. Centralblatt **1896 I**, 472.

das Phenacylamin kann dagegen leicht durch Reduction des Isonitrosoacetophenons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(:N \cdot OH)$ (vgl. S. 496) in **saurer** Lösung gewonnen und in Form seiner Mineralsäuresalze isolirt werden; es ist in saurer Lösung sehr beständig, kann auch aus den Salzen durch Natronlauge zunächst im feuchten Zustand unverändert in Freiheit gesetzt werden, verändert sich aber beim Trocknen unter Bildung einer Base $C_{16}H_{14}N_2O$ (= $2C_8H_9NO—H_2O—H_2$); macht man es durch Ammoniak aus seinen Salzen frei, filtrirt und trocknet den Niederschlag, so erhält man grösstentheils Diphenylaldin $C_{16}H_{12}N_2$ (vgl. S. 491). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenacylamin-chlorhydrat entsteht **Diazoacetophenon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHN_2$ (Ketazophenylglyoxal) — eine dem Diazoessigester (vgl. Bd. I, S. 841 ff.) analog constituirte Substanz, welche gelbe glänzende Nadeln darstellt, bei 50° schmilzt, eigenthümlich und nicht unangenehm riecht, bei raschem Erhitzen explodirt und in Berührung mit Lösungen von Brom oder Jod in Chloroform oder mit Säuren Stickstoff entwickelt; bei der Zersetzung mit Bromwasserstoff liefert sie Phenacylbromid.

Paraamidoacetophenon[1] $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(Aethanoyl-1-amino-4-benzen)* — Schmelzpunkt 106°, Siedepunkt 293—295° — kann in Form seiner Acetylverbindung durch Erhitzen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink gewonnen werden.

Homologe des Acetophenons sind in reichlicher Zahl dargestellt. Ihre Benennung kann man auf verschiedene Principien gründen, wie durch folgendes Beispiel erläutert werden möge:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$: Propiophenon (analog Acetophenon), Phenylpropionyl, Aethylphenylketon, Propionylbenzol oder *Propanoylbenzen.*

Eine Uebersicht über fett-aromatische Ketone giebt die Tabelle Nr. 59 auf S. 493. Da die Gruppe Verbindungen, welche durch natürliches Vorkommen oder praktische Verwendbarkeit specielles Interesse erregen, nicht enthält, so liegt kein Anlass vor, einzelne Glieder derselben noch besonders zu besprechen.

Citate zu der Tabelle Nr. 59 auf S. 493: [1] Friedel, Compt. rend. **45**, 1014 (1857). — [2] Friedel u. Balsohn, Bull. **32**, 614, 616 (1879); **35**, 55 (1881). — [3] Friedel u. Crafts, Ann. ch. [6] **1**, 507 (1884). — [4] Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 160 (1879). — [5] Barbier u. Roux, Bull. **46**, 273 (1886). — [6] Burcker, Ann. ch. [5] **26**, 467, 480 (1882). — [7] Popoff, Ber. **4**, 720 (1871). — [8] Staedel u. Kleinschmidt, Ber. **13**, 836 (1880). — [9] Graebe, Ber. **7**, 1625 (1874). — [10] Krekeler, Ber. **19**, 678, 2623 (1886). — [11] Emmerling u. Engler, Ber. **4**, 147 (1871); **6**, 1005 (1873). — [12] Engler, Ber. **11**, 930 (1878). — [13] Buchka u. Irish, Ber. **20**, 394 (1887). — [14] Engler u. Dengler, Ber. **26**, 1444 (1893). — [15] Béhal, Bull. **50**, 632 (1888). — [16] v. Miller u. Rohde, Ber. **23**, 1070 (1890). — [17] Beckmann u. Paul, Ann. **266**, 14 (1891). — [18] Beckmann u. Schliebs, Ann. **289**, 81 (1895). — [19] v. Goedike, Ber. **26**, 3046 (1893). — [20] Apetz u. Hell, Ber. **27**, 935 (1894). — [21] Freund, Ann. **118**, 20 (1861). — [22] Kalle, Ann. **119**, 166 (1861). — [23] v. Bechi, Ber. **12**, 463 (1879). — [24] Barry, Ber. **6**, 1006 (1873). — [25] Pampel u. G. Schmidt, Ber. **19**, 2896 (1886). — [26] Morley u. Green, Ber. **17**, 3018 (1884). — [27] v. Pechmann, Ber. **15**, 891 (1882). — [28] G. Wagner, Ber. **17 Ref.**, 317 (1884). — [29] Chr. Schmidt, Ber. **22**, 3250 (1889). — [30] Ciamician u. Silber, Ber.

[1] Drewsen, Ann. **212**, 163 (1882). — Klingel, Ber. **18**, 2687 (1885). — Münchmeyer, Ber. **20**, 512 (1887). — Rousset, Bull. [3] **11**, 320 (1894). — Köhler, D. R.-Pat. 56971, Ber. **24 Ref.**, 685 (1891).



Tabelle Nr. 59.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Schmelzpunkt des Ketons	Siedepunkt des Ketons	Spec. Gewicht des Ketons	Schmelzpunkt des Oxims
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	Acetophenon [1—20.31.56—58.61]	*Aethanoylbenzen*	+20·5°	202°	1·027(20°)	59°
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$	Propiophenon [7.21—31]	*Propanoylbenzen*	21°	218°	—	52—53°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	Methylbenzylketon [10.16.32.33.65]	*Propylonbenzen*	27°	215°	1·010(3°)	flüssig
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$	Meta-Methyltolylketon [34.35]	*Methyl-1-äthanoyl-3-benzen*	flüssig	218—220°	0·989(22°)	—
„	Para- „ [34.36—39.47.59]	„ *-1-* „ *-4-* „	„	221°	1·025(0°)	88°
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$	Butyrophenon [6.40—42]	*Butanoylbenzen*	„	220—222°	0·990(15°)	—
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$	Isobutyrophenon [29.43.44]	*Methylopropanoylbenzen*	„	217°	—	58°
$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$	Acetyl-Orthoxylol [36.37.45.47]	*Dimethyl-1.2-äthanoyl-4-benzen*	„	246—247°	1·019(0°)	89—90°
„	„ -Metaxylol [36.37.59]	„ *-1.3-* „ *-4-* „	„	227—228°	—	—
„	„ Paraxylol [46.47]	„ *-1.4-* „ *-2-* „	„	225°	1·015(0°)	—
$C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot C_2H_5$	Valerophenon [48]	*Pentanoylbenzen*	„	236—238°	—	—
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	Isovalerophenon [48.49]	*Methylo-1³-butanoylbenzen*	„	227—228°	0·993(18°)	—
$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$	Acetomesitylen [37.47.60.68]	*Trimethyl-1.3.5-äthanoyl-2-benzen*	„	237°	0·989(0°)	—
$(CH_3)_4C_6H \cdot CO \cdot CH_3$	Acetyl-Durol [50.51]	*Tetramethyl-1.2.4.5-äthanoyl-3-benzen*	+73°	255—260°	—	—
„	„ -Isodurol [50.51]	„ *-1.2.3.5-* „ *-4-* „	flüssig	255—260°	—	—
$C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$	Oenanthophenon [52.53]	*Heptanoylbenzen*	+17°	267°	—	55°
$(CH_3)_5C_6 \cdot CO \cdot CH_3$	Acetyl-Pentamethylbenzol [54.63]	*Pentamethyl-äthanoyl-benzen*	85°	285—286°	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_3$	Laurophenon [62]	*Dodekanoylbenzen*	47°	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$	Palmitophenon [52.55.64]	*Hexadekanoylbenzen*	59°	251° (15 mm)	—	—

27, 847 (1894). — [31] TRAPESONZJANZ, Ber. **26**, 1427 (1893). — [32] POPOFF, Ber. **5**, 500 (1872). — [33] RADZISZEWSKI, Ber. **3**, 198 (1870). — [34] BUCHKA u. IRISH, Ber. **20**, 1762 (1887). — [35] ESSNER u. GOSSIN, Bull. **42**, 95 (1884). — [36] CLAUS, Ber. **19**, 230 (1886). — [37] CLAUS, J. pr. [2] **41**, 396, 483 (1890). — [38] A. MICHAELIS, Ber. **15**, 185 (1882). — [39] WIDMAN u. BLADIN, Ber. **19**, 587 (1886). — [40] BAEYER u. PERKIN jun., Ber. **16**, 2130 (1883). — [41] E. SCHMIDT u. FIEBERG, Ber. **6**, 498 (1873). — [42] CLAISEN u. LOWMAN, Ber. **21**, 1152 (1888). — [43] POPOFF, Ber. **6**, 1255 (1873). — [44] RATTNER, Ber. **20**, 506 Anm. (1887). — [45] ARMSTRONG u. KIPPING, Journ. Soc. **63**, 75 (1893). — [46] CLAUS u. WOLLNER, Ber. **18**, 1856 (1885). — [47] BÉHAL u. AUGER, Bull. [3] **9**, 696 (1893). — [48] PERKIN u. CALMAN, Journ. Soc. **49**, 161, 165 (1886). — [49] POPOFF, Ann. **162**, 153 (1872). — [50] CLAUS u. FOECKING, Ber. **20**, 3097 (1887). — [51] BAUM u. V. MEYER, Ber. **28**, 3212 (1895). — [52] KRAFFT, Ber. **19**, 2982 (1886). — [53] AUGER, Bull. **47**, 50 (1887). — [54] O. JACOBSEN, Ber. **22**, 1218 (1889). — [55] KRAFFT, Ber. **21**, 2266 (1888). — [56] BRÜHL, J. pr. [2] **50**, 131, 140, 157 (1894). — [57] BAUMANN u. FROMM, Ber. **28**, 897, 907 (1895). — [58] v. MILLER u. ROHDE, Ber. **24**, 1361 (1891). — [59] FREY u. HOROWITZ, J. pr. [2] **43**, 117, 120 (1891). — [60] DITTRICH u. V. MEYER, Ann. **264**, 138 (1891). — [61] ELBS u. SCHMITZ, J. pr. [2] **51**, 591 (1895). — [62] KIPPING u. RUSSELL, Journ. Soc. **67**, 508 (1895). — [63] BAUM, Ber. **28**, 3209, 3211 (1895). — [64] KRAFFT u. WEILANDT, Ber. **29**, 1318, 1327 (1896). — [65] KOLB, Ann. **291**, 285 (1896).

B. Diketone, Triketone, Ketoaldehyde.

Eine ausführlichere Besprechung der einkernigen aromatischen Diketone erscheint nicht erforderlich, da sie in Bildungsweisen sowie in Reactionen den entsprechenden aliphatischen Verbindungen (vgl. Bd. I, S. 846 ff.) im Wesentlichen analog sind.

Es seien zunächst die einfachsten Diketone erwähnt, welche beide Carbonylgruppen in einer und derselben Seitenkette enthalten.

Acetylbenzoyl[1] $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ *(Propanonoylbenzen)* ist das einfachste aromatische 1.2-Diketon (vgl. Bd. I, S. 848—853); man gewinnt es durch Spaltung seines Monoxims $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (Isonitrosopropiophenon), welches aus Methylbenzoylessigsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten wird, beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit Amylnitrit. Es ist ein gelbes Oel von ausserordentlich stechendem Geruch, siedet bei 216—218°, besitzt bei 14° das specifische Gewicht 1·104, und löst sich in ca. 380 Thln. Wasser von 20°.

Benzoylaceton[2] $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Phenacylacetyl, ω-Acetylacetophenon, *Butanon-1³-oyl-benzen*) ist der einfachste Repräsentant der aromatischen 1.3-Diketone (vgl. Bd. I, S. 853—855). Die Verbindung, für welche auch die Constitutionsformel eines ungesättigten Ketonalkohols — z. B. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CH_3$

---

[1] v. PECHMANN u. MÜLLER, Ber. **21**, 2119 (1888); **22**, 2127 (1889). — MANASSE, Ber. **21**, 2177 (1888). — GUDEMAN, Ber. **22**, 563 (1889). — KOLB, Ann. **291**, 287 (1896).

[2] E. FISCHER u. KUZEL, Ber. **16**, 2239 (1883). — CERESOLE, Ber. **17**, 812 (1884). — E. FISCHER u. BÜLOW, Ber. **18**, 2131 (1885). — CLAISEN, Ber. **20**, 655 (1887); **26**, 1879 (1893); **27**, 3184 (1894). Ann. **277**, 162 (1893); **291**, 51 (1896). — C. BEYER, Ber. **20**, 1770 (1887). — C. BEYER u. CLAISEN, Ber. **20**, 2179 (1887). — CLAISEN u. LOWMAN, Ber. **21**, 1149 (1888). — PERKIN, Journ. Soc. **61**, 832, 863 (1892). — CARLSON, Ber. **25**, 2728 (1892); **27**, 1571 (1894). — NEF, Ann. **277**, 59 (1893). — VAILLANT, Compt. rend. **119**, 650 (1894). — E. FISCHER, Ber. **28**, 1149 (1895).

— in Betracht gezogen werden kann, entsteht sehr glatt durch Condensation von Essigester mit Acetophenon in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natrium:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot OH,$$

weniger glatt durch Condensation von Benzoësäureester mit Aceton; sie schmilzt bei 60—61°, siedet bei 260—262°, besitzt einen angenehmen durchdringenden Geruch und ist mit Wasserdämpfen beträchtlich flüchtig. Während sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, wird sie von Alkalien in Folge von Salzbildung ($C_6H_5\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(ONa)\cdot CH_3$?) leicht gelöst. Durch kochendes Alkali wird sie in Acetophenon und Essigsäure gespalten. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensive, bordeauxrothe Färbung. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung des Benzoylacetons in Gegenwart von Soda entsteht das Natriumsalz des Dibenzoylacetons $(C_6H_5\cdot CO)_2C:C(O\cdot Na)\cdot CH_3$ — einer durch eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen besonders interessanten Substanz (vgl. dort).

Acetophenonaceton[1] $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Phenacylaceton, ω-Acetonylacetophenon, *Pentanon-1⁴-oyl-benzen*) — das einfachste aromatische 1.4-Diketon (vgl. Bd. I, S. 855, 857) — entsteht durch Einwirkung von Phenacylbromid (S. 491) auf Natracetessigester und Ketonspaltung des so erhaltenen Phenacylacetessigesters:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH—CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} .$$

Es ist ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, in kaltem Wasser nur wenig, in warmem Wasser etwas leichter, in Alkali gar nicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction, verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit und zersetzt sich bei der Destillation im luftverdünnten Raum unter Wasserabspaltung. Durch schwaches Erwärmen mit rauchender Salzsäure wird es in Phenylmethylfurfuran, durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Phenylmethylthiophen, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Phenylmethylpyrrol übergeführt.

Den eben besprochenen Diketonen stehen als denkbar einfachste aromatische Diketone, welche die beiden Carbonylgruppen auf zwei Seitenketten vertheilt enthalten, die drei isomeren Diacetylbenzole gegenüber; nur die Paraverbindung ist bekannt.

Paradiacetylbenzol[2] $C_6H_4(CO\cdot CH_3)_2$ *(1.4-Diäthanoylbenzen)* entsteht durch Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Dinatriummalonsäureester und Spaltung des so gebildeten Terephtalyldimalonsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix} / CO\cdot Cl \\ \backslash CO\cdot Cl \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} / CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ \backslash CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} / CO\cdot CH_3 \\ \backslash CO\cdot CH_3 \end{matrix} .$$

Es krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, stark lichtbrechenden Prismen, schmilzt bei 114°, färbt sich mit Eisenchlorid nicht, liefert eine krystallisirende Natriumbisulfitverbindung und geht durch Reduction mit Natriumamalgam in den entsprechenden zweiwerthigen Alkohol über.

---

[1] Paal, Ber. **16**, 2865 (1883); **17**, 913, 2756 (1884); **18**, 368 (1885). — Ciamician u. Zanetti, Ber. **23**, 1791 (1890).

[2] Ingle, Ber. **27**, 2526 (1894).

Ein ähnlich constituirtes Triketon liegt in dem **symm. Triacetylbenzol**[1] $C_6H_3(CO \cdot CH_3)_3$ *(1.3.5-Triäthanoylbenzen)* vor, welches durch freiwillige Condensation des Acetessigaldehyds (vgl. Bd. I, S. 860) entsteht. Es bildet weisse, bei 162—163° schmelzende Nädelchen, löst sich in Alkohol, Aether und Wasser schwer, in Eisessig leicht und wird durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt.

Endlich mögen noch die einfachsten aromatischen Ketoaldehyde erwähnt werden (vgl. Bd. I, S. 859—861). **Benzoylformaldehyd**[2] $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$ (Phenylglyoxal, *Aethanaloylbenzen*) erhält man, indem man aus Acetophenon durch Condensation mit Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat Isonitrosoacetophenon darstellt, dieses mit Natriumbisulfit reagiren lässt und die Bisulfitverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot CH:N \cdot OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot CH:N \cdot SO_3Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot CHO \end{matrix} .$$

Aus Wasser scheidet er sich in Form des Hydrats $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH)_2$ ab, welches glänzende farblose Nadeln bildet, bei 73° schmilzt, stechend riecht, in ca. 35 Thln. Wasser von 20° löslich ist und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt den wasserfreien Aldehyd (Siedepunkt ca. 142° bei 125 mm Druck) liefert; letzterer ist eine glasige, auch bei langem Stehen nicht krystallisirende Masse. Die wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung, röthet fuchsinschweflige Säure und giebt mit Ammoniak einen weissen Niederschlag. Durch Alkalien wird der Aldehyd in Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OH$ verwandelt (vgl. Bd. I, S. 846 das analoge Verhalten des Glyoxals), durch Salpetersäure zu Benzoylameisensäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ oxydirt.

Eine Substanz, welche zwar die Zusammensetzung des **Benzoylacetaldehyds**[3] $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Phenacylformaldehyd, ω-Formylacetophenon, *Propanaloylbenzen*) besitzt, aber wahrscheinlicher als **Oxymethylenacetophenon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH(OH)$ *(Propenol-1³-oyl-benzen)* aufzufassen ist, entsteht in Form ihres Natriumsalzes $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH(ONa)$ durch Condensation von Acetophenon mit Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat; durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Kupferacetat erhält man das Kupfersalz $(C_9H_7O_2)_2Cu$ in dunkelolivengrünen, kleinen, glänzenden Prismen. Erwärmt man die wässerige Lösung des Natriumsalzes auf 100°, so erfolgt Spaltung in Acetophenon und Ameisensäure; säuert man sie an, so wird das freie Oxymethylenacetophenon ölig abgeschieden, das aber beim Aufbewahren sich rasch unter Bildung von Condensationsprodukten verändert. Seine Homologen, die aus den Homologen des Acetophenons von der Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ dargestellt werden können, sind dagegen beständig und erweisen sich als nicht nur in Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten leicht und ohne Zersetzung löslich; mit Eisenchlorid geben sie in alkoholischer Lösung dunkelviolette Färbungen.

---

[1] Claisen u. Stylos, Ber. **21**, 1144 (1888).

[2] v. Pechmann, Ber. **20**, 2904 (1887). — Vgl. Claisen u. Manasse, ebenda, 2194. — Müller u. v. Pechmann, Ber. **22**, 2556 (1889). — Scholl, Ber. **23**, 3580 (1890). — Söderbaum, Ber. **24**, 1381 (1891). — Russanow, ebenda, 3497. — Söderbaum, Ber. **26** Ref., 1015 (1893).

[3] Claisen u. Fischer, Ber. **20**, 2191 (1887); **21**, 1135 (1888). — Claisen u. Meyerowitz, Ber. **22**, 3273 (1889). — Claisen u. Stock, Ber. **24**, 130 (1891). — Vgl. ferner Claisen, Ann. **281**, 306, 397 (1894). — Vgl. auch Hantzsch, Ber. **24**, 505 (1891).

C. Aromatische Ketone mit ungesättigter Seitenkette.

Die denkbar einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das **Phenylvinylketon**[1] $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH_2$ (Vinylbenzoyl, *Propenoylbenzen*). Dasselbe ist durch Einwirkung von Akrylsäurechlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen und bildet lange, bei 42° schmelzende Nadeln von aromatischem Geruch.

Vielfach untersucht ist das **Benzylidenaceton**[2] $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ (Benzalaceton, Methylcinnamyl, Methylstyrylketon), welches ausserordentlich leicht durch Condensation von Benzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von verdünnter Natronlauge erhalten wird; man schüttelt 20 Thle. Benzaldehyd mit 40 Thln. Aceton und 1800 Thln. Wasser gut durch, fügt zu der Mischung ohne Erwärmen 20 Thle. 10 procentige Natronlauge und schüttelt nach 3—4-tägiger Einwirkung das gebildete Benzylidenaceton mit Aether aus. Dasselbe bildet glänzende, dicke Tafeln, schmilzt bei +41—42°, siedet bei 260—262°, besitzt einen angenehmen, an Cumarin und Rhabarber erinnernden Geruch, bewirkt auf empfindlichen Stellen der Haut ein Brennen und Jucken, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelorangerother Färbung, die auf Wasserzusatz wieder verschwindet, gelöst und vereinigt sich mit Natriumbisulfit.

Isomer mit dem Benzylidenaceton ist das **Aethylidenacetophenon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$ *(Butenoylbenzen)*, dessen Trichlorderivat[3] $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CCl_3$ — Schmelzpunkt 100—102°, mit Wasserdämpfen flüchtig — entsteht, wenn man aus dem durch Condensation von Chloral mit Acetophenon leicht erhältlichen „Chloralacetophenon“ $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (vgl. auch Chloralaceton Bd. I, S. 874) vermittelst Schwefelsäure oder anderer Agentien Wasser abspaltet.

Als Beispiel eines ungesättigten Diketons sei das **Benzylidenacetylaceton**[4] $C_6H_5 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$ — Oel vom Siedepunkt 185—188° bei 15 mm — erwähnt; man erhält dasselbe, wenn man das durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton und Chlorwasserstoff entstehende Condensationsprodukt $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ im Vacuum erhitzt.

III. Aromatische Thioaldehyde und fett-aromatische Thioketone.

Monomoleculare aromatische Thioaldehyde sind bisher nicht bekannt. Doch gelingt es leicht, die aromatischen sauerstoffhaltigen Aldehyde in entsprechend zusammengesetzte Schwefelverbindungen überzuführen, die als **polymere Thioaldehyde**[5] (vgl. Bd. I, S. 420 ff.) aufzufassen sind.

[1] Moureu, Bull. [3] **9**, 568 (1893).

[2] Engler u. Leist, Ber. **6**, 254, 257 (1873). — J. G. Schmidt, Ber. **14**, 1460 (1881). — Claisen u. Claparède, ebenda, 2460. — Claisen, ebenda, 2470. — A. Baeyer u. Becker, Ber. **16**, 1969 (1883). — Claisen u. Ponder, Ann. **223**, 138 (1884). — E. Fischer, Ber. **17**, 576 (1884). — Knorr, Ber. **20**, 1099 (1887). — Zelinsky, ebenda, 922. — Claisen u. Manasse, Ber. **22**, 529 (1889). — C. Goldschmidt, Ber. **28**, 818 (1895). — Harries u. Eschenbach, Ber. **29**, 380 (1896).

[3] Koenigs, Ber. **25**, 797 (1892). — J. Wislicenus u. Sattler, Ber. **26**, 911 (1893).

[4] Knoevenagel, Ann. **281**, 79 (1894).

[5] Rochleder, Ann. **37**, 348 (1841). — Laurent, Ann. **38**, 320 (1841). — Cahours, Compt. rend. **25**, 457 (1847). — Klinger, Ber. **9**, 1895 (1876); **10**, 1877 (1877); **15**, 863 (1882). — P. Jacobson, Ber. **19**, 1068 (1886). — Baumann u. Fromm, Ber. **22**, 2603 (1889); **24**, 1431, 1441 (1891). — Barbaglia u. Marquardt, Ber. **24**, 1882 (1891). — Baumann u. Klett, ebenda, 3309. — Wörner, Ber. **29**, 139 (1896).

Leitet man Schwefelwasserstoff in alkoholische Lösungen der Aldehyde ein, so scheiden sich nach einiger Zeit — vermuthlich durch Condensation von anfänglich gebildeten Anlagerungsprodukten des Schwefelwasserstoffs an die Aldehyde — amorphe Substanzen ab, welche die procentische Zusammensetzung von Thioaldehyden zeigen, aber den kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen zufolge sich als hochmoleculare Polymere erweisen. Weit glatter verläuft die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Aldehydlösungen in Gegenwart von Condensationsmitteln wie Chlorwasserstoff; es entstehen die gut krystallisirbaren, völlig geruchlosen Trithioaldehyde, welche den analog entstehenden aliphatischen Verbindungen entsprechen, indess nicht so leicht zu Sulfonen oxydirt werden und aus den Bd. I, S. 421—423 erörterten Gründen in je zwei stereoisomeren Formen auftreten können. In der That hat man, vom Benzaldehyd und seinen Homologen oder seinen Halogensubstitutionsprodukten ausgehend, je zwei stereoisomere Trithioaldehyde erhalten; dagegen ergab sich bei der Untersuchung solcher Derivate des Benzaldehyds, welche stark negative Substituenten (NO_2, OH vgl. S. 518) enthalten, der interessante Befund, dass hier nur ein Trithioderivat gebildet wird.

Der **polymere Thiobenzaldehyd** $(C_7H_6S)_x$ — aus alkoholischer Benzaldehydlösung und Schwefelwasserstoff ohne Gegenwart von Chlorwasserstoff — bildet ein farbloses, amorphes Pulver und ist vielleicht nicht eine einheitliche Verbindung; zwischen 80—90° sintert er erst und schmilzt dann; er ist in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol nicht löslich. Erhitzt man ihn bis auf ca. 190°, so zerfällt er in Schwefel und Stilben $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$; bei höherem Erhitzen tritt in Folge der Einwirkung von Schwefel auf Stilben Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Tetraphenylthiophen (Thionessal):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot C & \text{———} & C \cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ C_6H_5 \cdot C & & C \cdot C_6H_5 \\ & \diagdown S \diagup & \end{array}$$

ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat liefert er reichlich Benzyldisulfid (vgl. S. 474). In Benzollösung mit geringen Mengen Jod zusammengebracht, wandelt er sich rasch in β-Trithiobenzaldehyd um.

α-**Trithiobenzaldehyd** — wahrscheinlich:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & & C & & H \\ | & S \diagup & C_6H_5 & \diagdown S & | \\ C & \text{———} & S & \text{———} & C \\ | & & & & | \\ C_6H_5 & & & & C_6H_5 \end{array}$$ —

krystallisirt aus Benzol, worin er ziemlich leicht löslich ist, benzolfrei in kleinen spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167° und wird in Benzollösung durch Einwirkung geringer Mengen von Jod in β-Trithiobenzaldehyd umgewandelt.

β-**Trithiobenzaldehyd,** die stabilste Modification der Thiobenzaldehyde, wahrscheinlich:

```
                 C6H5
                  |
                 .C.
  H        S/     |     \S        H
  |     /         H         \     |
  C-------------- S --------------C
  |                               |
 C6H5                            C6H5
```

zu formuliren — bildet prächtige, lange Nadeln, schiesst aus Benzol in Krystallen von der Zusammensetzung $(C_7H_6S)_3 + C_6H_6$ an, die bei 130—140° das Benzol abgeben, schmilzt bei 225° und ist in Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform schwer löslich. Beim Destilliren mit Kupferpulver geht er sehr glatt in Stilben über; durch Kochen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat wird er fast gar nicht verändert; beim Erhitzen mit Anilin auf 210—220° liefert er Thiobenzanilid $C_6H_5 \cdot CSNH \cdot C_6H_5$ neben Stilben und anderen Produkten.

Acetophenon wird von Schwefelwasserstoff nur in Gegenwart von Condensationsmitteln verändert; bei Gegenwart von Salzsäure entstehen nach neuen Versuchen von Baumann u. Fromm[1] neben und nach einander monomoleculares Thioacetophenon C_8H_8S, Trithioacetophenon $C_{24}H_{24}S_3$, Anhydrotriacetophenondisulfid ($C_{24}H_{22}S_2$) und eine grün gefärbte, sauerstoffhaltige und schwefelhaltige, harzige Substanz. Von besonderem Interesse ist durch seine Eigenschaften das monomoleculare **Thioacetophenon** $C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$. Es ist im Gegensatz zu dem farblosen Acetophenon ein Oel von intensiv blauer Farbe; die Thiocarbonylgruppe —CS— erweist sich mithin als eine chromophore Gruppe; fast gleichzeitig mit der Entdeckung des Thioacetophenons wurde die gleiche Beobachtung an Derivaten des Thiobenzophenons $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$ (vgl. dort) von Gattermann[2] gemacht. Das monomoleculare Thioacetophenon ist indess sehr leicht zersetzlich und daher kaum in reinem Zustand darzustellen; annähernd rein erhält man es, wenn man das Trithioacetophenon möglichst rasch durch Destillation zersetzt; es besitzt einen unangenehm lauchartigen Geruch, verliert schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Schwefelwasserstoff seine blaue Farbe, wird beim Erhitzen mit Wasser glatt in Schwefelwasserstoff und Acetophenon gespalten, durch alkoholische Salzsäure bei niederer Temperatur in Trithioacetophenon umgewandelt und zersetzt sich bei der Destillation theilweise unter Bildung von Styrol, Aethylbenzol und zwei Diphenylthiophenen:

$$C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH_2 + S,$$

$$2C_6H_5 \cdot CH{:}CH_2 + 3S = C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot C_6H_5 + 2H_2S,$$

$$C_6H_5 \cdot CH{:}CH_2 + H_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + S.$$

[1] Ber. **28**, 895 (1895).
[2] Ber. **28**, 2870, 2876, 2877 (1895).

Das **Trithioacetophenon:**

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad C—S—C—CH_3 \\ C_6H_5 / \; | \qquad\quad | \diagdown C_6H_5 \\ S—C—S \\ CH_3 / \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, ist völlig geruchlos und schmilzt bei 122° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Erhitzen zunächst grün, dann indigoblau (vgl. S. 499) färbt und bei ca. 185° unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwickelung einen blauvioletten Dampf giebt. Es wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert und giebt bei der Oxydation mit Permanganat reichlich Schwefelsäure, ohne dass ein Sulfon auftritt. Auf keine Weise ist es gelungen, ein stereoisomeres Trithioacetophenon aufzufinden.

IV. Die Condensationsprodukte der aromatischen Aldehyde und Ketone mit primären Ammoniakderivaten $H_2N \cdot R$ (Oxime, Anile, Hydrazone etc.).

Es ist schon S. 480 darauf hingewiesen worden, dass das Studium der Verbindungen, welche aus aromatischen Carbonylverbindungen durch Condensation mit primären Ammoniakderivaten nach dem Schema:

$$X—CO—Y + NH_2 \cdot R = X—C(:N \cdot R)—Y + H_2O$$

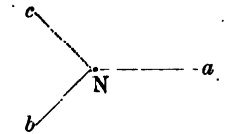
entstehen, zur Auffindung von Isomerieerscheinungen geführt hat, die in der Structurtheorie keine Deutung finden konnten. Vielmehr hat die eingehende experimentelle Prüfung dieser Isomeriefälle zu dem Urtheil geführt, dass sie auf verschiedene räumliche Anordnung der Molecüle bei gleicher Structur zurückzuführen sind. Die lebhafte Discussion, welche durch die Auffindung dieser Isomerieen veranlasst wurde, hatte schliesslich das Ergebniss, dass eine Erklärungsweise zu fast allgemeiner Annahme gelangte, welche den Grund jener Erscheinungen in der Natur des dreiwerthig fungirenden Stickstoffatoms sucht.

So hat sich eine Stereochemie der Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs entwickelt, deren Grundzüge im Folgenden zunächst dargelegt werden müssen, bevor die Oxime, Hydrazone etc. der aromatischen Carbonylverbindungen im Einzelnen besprochen werden. In historischer Beziehung sei vorausgeschickt, dass das Gebiet 1888 eröffnet wurde durch Untersuchungen von Auwers u. Victor Meyer über die Oxime des Benzils (vgl. dort), welche den Nachweis der Existenz von structuridentischen und doch wesentlich verschiedenen Oximen erbrachte. Kurz vorher hatte Beckmann ein Isomeres des gewöhnlichen Benzaldoxims entdeckt, welches indess zunächst von ihm als structurisomer mit dem schon bekannten Benzaldoxim aufgefasst wurde. H. Goldschmidt sprach zuerst auf Grund von experimentellen Studien die Ansicht aus, dass die Isomerie der Benzaldoxime und der Benzil-

oxime auf die gleiche Ursache zurückzuführen sei. HANTZSCH u. WERNER entwickelten dann 1890 die unten dargelegte Theorie der „räumlichen Anordnung in stickstoffhaltigen Molecülen", welche eine befriedigende und einheitliche Deutung der beobachteten Erscheinungen ermöglichte; in den folgenden Jahren hat dann namentlich HANTZSCH die Theorie zur Grundlage zahlreicher Experimental-Untersuchungen gemacht, welche ihre Fruchtbarkeit und Nützlichkeit darthaten.

Stereochemie der Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs[1].

Für das Ammoniak und andere Stickstoffverbindungen, bei denen jede der drei Stickstoffvalenzen mit einem anderen Atom verbunden ist, wird man es für wahrscheinlich halten, dass die Angriffspunkte der drei Valenzeinheiten (*a*, *b*, *c*) in einer Ebene mit dem Schwerpunkt des Stickstoffatoms liegen. Eine solche Anordnung:



ist durch die denkbar grösste Symmetrie ausgezeichnet und lässt räumliche Isomerie bei Verbindungen N*abc* nicht zu; in der That sind Isomeriefälle solcher Art nicht beobachtet[2].

[1] Vgl. die Citate unter Nr. 1 in Bd. I, S. 88. — Vgl. ferner: HANTZSCH, Ber. **23**, 2322 (1890); **24**, 13, 31, 1192, 3479, 4018 (1891); **25**, 2164 (1892); **26**, 9, 931 (1893). — HANTZSCH u. WERNER, Ber. **23**, 2764 (1890). — AUWERS u. V. MEYER, Ber. **23**, 2405 (1890); **24**, 4225 (1891). — V. MEYER, Ber. **23**, 600 (1890); **26**, 16 (1893). — WILLGERODT, Abtheilungs-Sitzungen der Bremer Naturforscher-Versammlung **1890**, S. 66. — HANTZSCH u. KRAFFT, Ber. **24**, 3511 (1891). — BEHREND u. KÖNIG, Ann. **263**, 175 (1891). — BEHREND u. NISSEN, Ann. **269**, 390 (1892). — MINUNNI, Ber. **24 Ref.**, 561, 833 (1891); **26 Ref.**, 53 (1893). — DOLLFUS, Ber. **25**, 1908 (1892); **26**, 1970 (1893). — HANTZSCH u. MIOLATI, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 1 (1892); **11**, 737 (1893). — v. MILLER u. PLÖCHL, Ber. **25**, 2022, 2024 (1892); **27**, 1281, 1296 (1894); **29**, 1462, 1733 (1896). — BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. **25**, 3270 (1892). — CLAUS, J. pr. [2] **45**, 556; **46**, 34, 546 (1892); **47**, 139, 267 (1893); **49**, 445; **50**, 567 (1894). — LADENBURG, Ber. **26**, 862 (1893). — PICKERING, Journ. Soc. **63**, 1069 (1893). — SIMON, Bull. [3] **13**, 334 (1895). — WOLFFENSTEIN, Ber. **29**, 1957 (1896). — MINUNNI u. VASSALLO: Chem. Centralbl. **1896 II**, 38. — Zusammenfassende Darstellungen vgl. in den folgenden Werken: VAN T'HOFF, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. (Braunschweig 1894), S. 127 ff. — HANTZSCH, Grundriss der Stereochemie (Breslau 1893), S. 106 ff. — BISCHOFF u. WALDEN, Handb. d. Stereochemie (Frankfurt 1894), S. 99 ff.

[2] Neuerdings glauben v. MILLER u. PLÖCHL (Ber. **29**, 1462) zwei stereoisomere Verbindungen der gleichen Structur:

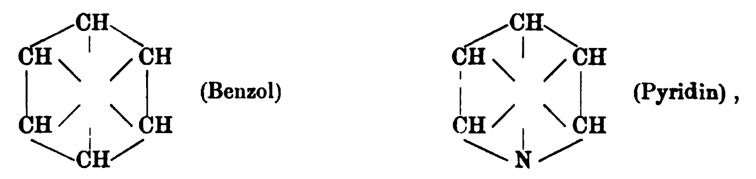
$$N \begin{cases} H \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO \end{cases}$$

aufgefunden zu haben (vgl. auch ebenda, S. 1733). Der Fall bedarf indess noch einer eingehenderen Untersuchung.

Aus dem Umstand aber, dass es zahlreiche Stickstoffverbindungen giebt, in deren Molecülen ein Stickstoffatom vollkommen ähnlich wie eine >CH-Gruppe (Methenylgruppe) fungirt, lässt sich mit Wahrscheinlichkeit folgern, dass die Valenzen unter Umständen aus jener Normallage abgelenkt werden können. Wenn man z. B. die Structurformel des Acetylens mit derjenigen der Blausäure und des elementaren Stickstoffs selbst vergleicht:



wenn man namentlich berücksichtigt, dass in den aromatischen Ringsystemen CH-Gruppen durch Stickstoffatome ohne erhebliche Veränderung der Stabilität des cyclischen Complexes ersetzt werden können:



so wird man zu der Ansicht geführt, dass in derart constituirten Molecülen die räumlichen Verhältnisse eines Stickstoffatomes ähnlich sein mögen, wie diejenigen einer Methenylgruppe. Diese Hypothese formuliren Hantzsch u. Werner in dem Satze:

> „Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.“

Denkt man sich den Schwerpunkt des Stickstoffatoms als Mittelpunkt eines sphärischen Gebildes, so würden mithin die Angriffspunkte der drei Valenzeinheiten in solchen Fällen nicht auf dem Aequator, sondern auf einem Parallelkreise angeordnet sein:

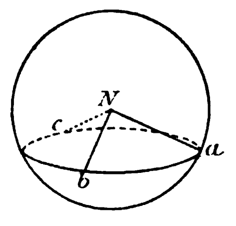


Fig. 59.

Um am Modell die Consequenzen dieser Anschauung zu versinnlichen, kann man sich daher der gewöhnlichen Kohlenstoffmodelle (vgl. Bd. I, S. 666—667) bedienen, indem man einfach eine Valenz unbenutzt lässt.

Macht man nun die weitere Annahme, dass eine derartige Vertheilung der Stickstoffvalenzen auch bei solchen Verbindungen eintreten kann, welche das Stickstoffatom als Glied einer offenen Kette nicht dreifach, sondern zweifach an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, dann übersieht man am Modell sofort, dass alle Verbindungen von der Formel $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C{=}N\cdot Z$, wo X verschieden von Y ist, in zwei verschiedenen Configurationen existiren können; man kann dieselben tetraëdrisch durch die folgenden Schemata:

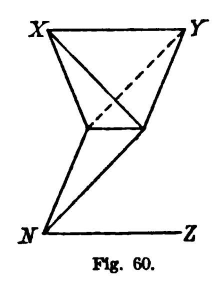


Fig. 60.

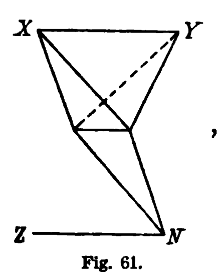


Fig. 61.

in abgekürzter Weise durch die Raumformeln:

$$\begin{matrix} X{-}C{-}Y \\ \| \\ N{-}Z \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X{-}C{-}Y \\ \| \\ Z{-}N \end{matrix}$$

darstellen. Die beiden Configurationen unterscheiden sich von einander in ähnlicher Weise, wie die cis- und trans-Configuration bei stereoisomeren Aethylenderivaten:

$$\begin{matrix} a{-}C{-}b \\ \| \\ a{-}C{-}b \end{matrix} \qquad \begin{matrix} a{-}C{-}b \\ \| \\ b{-}C{-}a \end{matrix} .$$

Bei der einen Configuration befindet sich das an Stickstoff gebundene Radical Z in grösserer Nähe gegenüber dem Radical Y, bei der anderen gegenüber dem Radical X.

Um die beiden Isomeren in der Nomenclatur zu unterscheiden, benutzt Hantzsch die Präfixe „Syn“ und „Anti“; bei ihrer Auswahl wird der Grundsatz befolgt, dass das Präfix die räumliche Stellung des an Stickstoff gebundenen Radicals Z zu demjenigen der Radicale X und Y angiebt, welches unmittelbar nach dem Präfix genannt wird, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}C_6H_4\cdot CH_3 \\ \| \\ OH{-}N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}C_6H_5\cdot CH_3 \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix} .$$

Syn-Phenyltolylketoxim oder Anti-Tolylphenylketoxim — Anti-Phenyltolylketoxim oder Syn-Tolylphenylketoxim

Wenn nun eines der beiden Radicale X und Y mit Z intramolecular zu reagiren vermag — wie z. B. bei den Aldoximen das Wasserstoffatom

mit der Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung —, so trifft man unter den beiden hiernach möglichen Bezeichnungsweisen die Auswahl derart. dass dasjenige Isomere, welches die intramolecular reagirenden Radicale in Nachbarstellung enthält, die Bezeichnung „Syn" erhält, z. B.:

```
C6H5—C—H                 C6H5—C—H
     ||                       ||
     N—OH                  OH—N
Benzsynaldoxim           Benzantialdoxim
(nicht Antibenzaldoxim)  (nicht Synbenzaldoxim)
```

Wie leicht ersichtlich, können symmetrische Dioxime der Theorie zufolge in drei stereoisomeren Modificationen auftreten. Man bezeichnet hier mit „Syn" diejenige Configuration, welche die beiden Oximhydroxyle einander zugewandt enthält, mit „Anti" die Configuration mit abgewandter, mit „Amphi" die Configuration mit unsymmetrischer Stellung der Hydroxyle:

```
—C———C—          —C———C—          —C———C—
 ||   ||          ||   ||          ||   ||
N—OH OH—N       OH—N   N—OH       N—OH N—OH
   Syn-             Anti-            Amphi-
```

Isomeriefälle, welche in solchen Speculationen ihre Deutung finden können, beobachtet man nun bei vielen Oximen. Das Benzaldoxim (Näheres vgl. S. 511 ff.) z. B. existirt in zwei Formen, welche in einander überführbar sind; man discutirte für diese beiden Verbindungen zunächst die beiden Structurformeln (vgl. Bd. I, S. 390):

$$C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot OH \qquad \text{und} \qquad C_6H_5\cdot CH\begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown O \end{matrix},$$

welche besonders einfach erklärten, dass aus der einen Verbindung durch Benzylirung als Hauptprodukt ein Aether mit an Sauerstoff gebundener Benzylgruppe („O-Benzyläther"), aus der anderen dagegen ein „Stickstoff-Benzyläther" entsteht (vgl. S. 512):

$$C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \qquad \text{und} \qquad C_6H_5\cdot CH\begin{matrix} \diagup N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}.$$

Später aber machte man die Erfahrung, dass auch gewisse durch Ersatz des „beweglichen" Wasserstoffatoms entstehende Derivate der Oxime in zwei isomeren Formen bestehen, welche ihrem Verhalten nach beide das eingeführte Radical entsprechend der Formel $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot O\cdot R$ an Sauerstoff gebunden enthalten, mithin nicht als Structurisomere aufgefasst werden konnten. Da für diese Derivate sonach räumliche Isomerie anzunehmen ist, so dürfte auch der Rückschluss auf die Stammsubstanzen berechtigt erscheinen; der Umstand, dass letztere bei der Alkylirung auch Derivate von verschiedener Structur liefern können, widerspricht diesem Schlusse nicht, sondern kann als Desmotropieerscheinung gedeutet werden.

So liefern die isomeren aromatischen Aldoxime je zwei Acetylester (vgl. S. 512), welche durch Natron oder Ammoniak sehr leicht wieder

zu den ursprünglichen Oximen verseift werden. Wenn schon durch diese gleichartige Verseifbarkeit verschiedenartige Structurformeln wie:

$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_5\cdot CH\langle\begin{matrix} N\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ O \end{matrix}$$

sehr unwahrscheinlich werden, so werden sie dadurch fast ausgeschlossen, dass die Acetylverbindungen der einen Reihe schon durch Spuren von gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid etc. bei gewöhnlicher Temperatur in die Acetylderivate der anderen Reihe umgewandelt werden[1]. Eine Wanderung des Acetylrestes vom Stickstoff zum Sauerstoff unter solchen Versuchsbedingungen anzunehmen, ist kaum zulässig; die Annahme einer Veränderung der räumlichen Lage:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II.} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CH_3\cdot CO\cdot O-N \end{matrix}$$

entspricht dagegen der Deutung, die uns zur Interpretation der wechselseitigen Uebergänge von Fumarsäure und Maleïnsäure etc. dient, welche unter ähnlichen Bedingungen verlaufen.

Das Verhalten jener Acetylderivate bietet nun aber auch Anhaltspunkte zur Auswahl der Configurationsformeln. Es zerfällt nämlich das eine Acetylderivat bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien — sehr rasch bei ganz gelindem Erwärmen — glatt in Essigsäure und ein Nitril[2], während das isomere Acetylderivat unter denselben Bedingungen kein Nitril liefert, sondern lediglich zum freien Oxim verseift wird. Man wird daher schliessen dürfen, dass das leicht in Nitril übergehende Acetylderivat die Configurationsformel I besitzt, welche offenbar der Nitrilbildung besonders günstig ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix},$$

und in analoger Weise das entsprechende freie Oxim als Syn-Modification ansprechen.

Die Methode zur Configurationsbestimmung, wie sie soeben an einem Beispiel erläutert wurde, ist nur bei Aldoximen anwendbar. Für die Bestimmung der Configuration bei stereoisomeren Ketoximen hat sich in ihrem Verhalten bei der BECKMANN'schen Umlagerung (vgl. Bd. I, S. 391) ein Mittel ergeben. Dieser eigenthümliche, meist sehr glatt schon bei niederer Temperatur unter der Einwirkung von Säurechloriden — namentlich Phosphorpentachlorid — verlaufende Process[3] führt von

[1] Ueber die Geschwindigkeit des Processes vgl. LEY, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 388 (1895).

[2] Ueber die Geschwindigkeit des Processes vgl.: HANTZSCH, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 509 (1894). — LEY, ebenda, **18**, 376 (1895).

[3] Vgl. BECKMANN, Ber. **27**, 300 (1894).

den Ketoximen zu substituirten Säureamiden. Er kann am einfachsten — ohne Rücksichtnahme auf vermuthlich sich bildende Zwischenproducte — formulirt werden als gegenseitiger Platzaustausch zwischen dem Hydroxylrest der Oximgruppe und einem der an die Ketoximgruppe gebundenen Radicale und darauffolgender Bindungswechsel:

$$X-C\begin{matrix}\nearrow N\cdot OH \\ \searrow X\end{matrix} = X-C\begin{matrix}\nearrow N\cdot X \\ \searrow OH\end{matrix} = X-C\begin{matrix}\nearrow NH\cdot X \\ \searrow O\end{matrix};$$

bei unsymmetrisch constituirten Ketoximen kann er selbstverständlich zu zwei verschiedenen Säureamiden führen:

$$\begin{matrix}X \\ Y\end{matrix}\rangle C{=}N\cdot OH = X-C\begin{matrix}\nearrow NH\cdot Y \\ \searrow O\end{matrix} \text{ oder } Y-C\begin{matrix}\nearrow NH\cdot X \\ \searrow O\end{matrix}.$$

Man findet nun bei der Untersuchung von stereoisomeren Ketoximen in der Regel, dass die eine Modification eines der möglichen Säureamide glatt liefert, während die zweite unter den Versuchsbedingungen labilere Modification das zweite Säureamid zwar vorherrschend, aber doch von gewissen Mengen des ersten begleitet, entstehen lässt. Erhält man z. B. aus der einen Modification des Phenyltolylketoxims $\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\end{matrix}\rangle C:N\cdot OH$ glatt das Toluylsäureanilid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, so wird man schliessen dürfen, dass diese Modification die Hydroxylgruppe und das Phenylradical in der „Syn"-Stellung — d. h. in besonders räumlicher Nähe — enthält:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4-C-OH \\ \| \\ N-C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4-CO \\ | \\ NH-C_6H_5\end{matrix}.$$

Die zweite Modification dagegen, welche Benzoësäuretoluid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ liefert, wird die Hydroxylgruppe und das Tolylradical in der Syn-Stellung enthalten:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4-C-C_6H_5 \\ \| \\ OH-N\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}OH-C-C_6H_5 \\ \| \\ CH_3\cdot C_6H_4-N\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}OC-C_6H_5 \\ | \\ CH_3\cdot C_6H_4-NH\end{matrix};$$

dass sich aus derselben daneben auch das Toluylsäureanilid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet, wird auf eine partielle räumliche Umwandlung vor dem Eintritt der eigentlichen Beckmann'schen Umlagerung zurückzuführen sein.

Unter Benutzung dieser Methoden ist man mithin im Stande, die Configuration der Aldoxime und Ketoxime im Sinne der Theorie von Hantzsch u. Werner zu bestimmen, wenn man dieselben in zwei stereoisomeren Modificationen kennt. Nun wird aber die räumliche Isomerie, welche der Theorie nach bei sämmtlichen unsymmetrischen Oximen

X—C(:N·OH)—Y bestehen könnte, thatsächlich in sehr vielen Fällen nicht beobachtet. Und zwar hat man nicht etwa regellos bald die unsymmetrischen Oxime in einer, bald in zwei Formen erhalten, so dass man glauben könnte, die Versuche wären bei denjenigen Oximen, die man nur in einer Modification kennt, noch unvollständig. Vielmehr haben sich in Bezug auf das Fehlen oder Auftreten der Isomerie gewisse Gesetzmässigkeiten herausgestellt. Während z. B. bei aromatischen Aldoximen mit direct am Kern gebundener Aldoximgruppe und bei unsymmetrischen Ketoximen mit zwei aromatischen Radicalen — wie $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ etc. — fast stets Stereoisomerie beobachtet wird, bleibt sie bei Ketoximen aus, sobald nur eines der beiden Radicale ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, wie z. B. in $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$.

Man könnte das Fehlen der Isomerie in gewissen Fällen darauf zurückführen, dass bei bestimmten Oximen die Valenzen des Stickstoffs doch mit dem Centrum des Stickstoffatoms in einer Ebene liegen, und demnach der Grund der Isomerie im Sinne der HANTZSCH-WERNER'schen Theorie fortfällt (vgl. S. 501—502). Oder man kann — was von vornherein plausibler erscheint — für alle Oxime die gleiche Anordnung der Stickstoffvalenzen annehmen und das Fehlen der Isomerie in bestimmten Fällen dadurch erklären, dass in diesen Fällen die eine Configuration äusserst labil ist und sich daher der Isolirung entzieht. Die letztere Erklärung wird an Sicherheit gewinnen, wenn man an dem Verhalten derjenigen Oxime, welche nur in einer Form bekannt sind, nachweisen kann, dass es gerade einer bestimmten Configuration entspricht. In der That wandert z. B. bei der BECKMANN'schen Umlagerung der fett-aromatischen Ketoxime immer der aromatische, niemals der aliphatische Rest an den Stickstoff; es ist daher wahrscheinlich, dass von den beiden möglichen Configurationsformeln z. B. für Methylphenylketoxim:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ OH-N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

die erste der allein bekannten Modification entspricht, die zweite dagegen eine Verbindung repräsentirt, welche wegen zu grosser Labilität noch nicht bekannt ist.

Die unsymmetrischen aliphatischen, nur als Oele erhaltenen Ketoxime dagegen liefern bei der BECKMANN'schen Umlagerung Gemische der beiden möglichen Säureamide und sind daher vielleicht als Gemische der beiden Stereoisomeren anzusehen.

Nach diesen Gesichtspunkten angestellte, systematische Untersuchungen über die Frage, welche der beiden möglichen Configurationen

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ OH-N \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

bei Variirung von X und Y sich als die stabilere bezw. einzig stabile erweist, haben HANTZSCH dazu geführt, die häufiger vorkommenden Radicale in folgende Wirksamkeitsscala zu ordnen:

1) $CO_2H \cdot CH_2-$ 2) $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2-$ 3) CO_2H-
4) C_6H_5- 5) C_6H_4X (m- oder p-)— 6) $C_6H_5 \cdot CO-$
7) C_6H_4X (o)— 8) C_4H_3S- (Thiënyl) 9) $C_nH_{2n+1}-$
10) CH_3-.

Diese Scala beginnt mit Radicalen, welche die Hydroxylgruppe des Hydroxylaminrestes stark anziehen, und schliesst mit Radicalen, welche die Hydroxylgruppe am schwächsten anziehen, bezw. stark abstossen. Dass zu den letzteren Radicalen die Alkylreste — besonders die Methylgruppe — gehören, äussert sich eben z. B. in dem Befund, dass die fett-aromatischen Ketoxime nur in der Anti-alkyl-Configuration stabil sind:

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Die Chance zur Gewinnung stereoisomerer Oxime wird um so grösser sein, je näher sich die beiden Radicale X und Y in obiger Scala stehen, d. h. je weniger sich die beiden Configurationen in ihrer Stabilität unterscheiden. Zu bemerken ist indess noch, dass die Beständigkeitsverhältnisse verändert werden, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metallatome oder Radicale vertreten wird; von zwei stereoisomeren Oximen kann daher, sobald man sie durch Salzbildung, Esterbildung etc. verändert, unter gewissen Bedingungen das eine, unter anderen Bedingungen das zweite grössere Stabilität besitzen (vgl. S. 510 ff.).

Während bei den einfachen aliphatischen Ketoximen nicht stereoisomere Modificationen isolirt wurden (vgl. S. 507), sind für complicirtere aliphatische Ketoxime bei geeigneter Beschaffenheit der Radicale X und Y Fälle von Stereoisomerie beobachtet; vgl. hierüber Bd. I, S. 866, 950, 977, 985, 987. Auch bei den einfachen aliphatischen Aldoximen (Acetaldoxim, Propionaldoxim) sind neuerdings Isomeriefälle aufgefunden, die wahrscheinlich räumlich zu deuten sind[1].

Aehnliche Isomerieverhältnisse, wie bei den Oximen, sind auch bei einigen unsymmetrischen Hydrazonen, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \| \\ N-NH \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot NH-N \end{array}$$

aufgefunden. Vgl. hierüber unter Derivaten des Benzophenons und der Phenylglyoxylsäure; vgl. ferner S. 519; vgl. auch die Beobachtungen über stereoisomere Diphenylsulfosemicarbazide auf S. 317, über Formen des Acetaldehydphenylhydrazons auf S. 325 und über Benzol-azo-cyanessigester auf S. 333.

[1] Vgl. DUNSTAN u. DYMOND, Journ. Soc. 65, 206 (1894).

Der Theorie zufolge könnten nun aber auch unsymmetrisch constituirte Anile in zwei stereoisomeren Modificationen:

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ C_6H_5-N \end{array}$$

auftreten. Solche Fälle von Isomerie konnten indess bisher in keinem Falle mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, trotzdem zahlreiche, darauf hinzielende Versuche angestellt wurden; dass die beiden, S. 180 erwähnten Modificationen des dimolecularen Aethylidenanilins structuridentisch sind, kann jedenfalls noch nicht als bewiesen gelten[1].

Das Auftreten von Stereoisomerie bei Verbindungen des allgemeinen Typus

$$\begin{array}{l} X \\ \quad \rangle C=N-Z \\ Y \end{array}$$

ist mithin bisher nur bei besonderer Beschaffenheit des Radicals Z angetroffen worden.

v. Miller u. Plöchl haben gefunden, dass die Anile einerseits und andererseits solche Oxime und Hydrazone, welche nicht in stereoisomeren Modificationen erhalten sind, Blausäure anlagern, während umgekehrt diejenigen Oxime und Hydrazone, die in stereoisomeren Modificationen auftreten, sich mit Blausäure nicht vereinigen. Sie schliessen aus diesem Parallelismus, dass in den mit Blausäure combinirbaren Verbindungen die drei Valenzen des Stickstoffatoms symmetrisch angeordnet sind, während sie bei Verbindungen, die mit Blausäure nicht zusammentreten, im Sinne der Theorie von Hantzsch u. Werner unsymmetrisch gelagert sind.

Ueber Isomeriefälle, welche vielleicht im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{c} N-X \\ \| \\ N-Y \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} N-X \\ \| \\ Y-N \end{array}$$

zu deuten sind, vgl. S. 303 und S. 402 Anm. 3.

A. Oxime.

In Bezug auf Bildung und Verhalten sind die aromatischen Oxime im Allgemeinen den aliphatischen Oximen (vgl. Bd. I, S. 389—391) analog.

Gewisse aromatische Ketone indess, in deren Molecülen die Carbonylgruppe beiderseits von orthoständigen Substituenten umgeben ist, setzen der Oximirung einen Widerstand entgegen[2]. Das Acetomesitylen z. B.:

$$CH_3-C_6H_2(CH_3)_2-CO-CH_3$$

[1] Dasselbe gilt wohl auch von den Verbindungen, welche neuerdings v. Miller u. Plöchl (Ber. **29**, 1733) als stereoisomer auffassen.

[2] Feith u. Davies, Ber. **24**, 3546 (1891). — Biginelli, Ber. **27** Ref., 580 (1894). — Claus, J. pr. [2] **45**, 383 (1892). — Baum, Ber. **28**, 3207 (1895). — V. Meyer, Ber. **29**, 830, 836 (1896).

lässt sich durch alkalisches Hydroxylamin bei Wasserbadwärme nicht in ein Oxim verwandeln; erhitzt man es mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 160°, so liefert es zwar eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung eines Oxims, die sich aber bereits als Produkt einer BECKMANN'schen Umlagerung — nämlich Acetmesidid $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ — erweist. Die Indifferenz der Carbonylgruppe beruht hier, wie in ähnlichen Fällen (vgl. S. 458—459), vermuthlich auf der räumlichen Einengung durch die beiderseits sie einschliessenden Orthosubstituenten.

Die Oxime derjenigen aromatischen Aldehyde, deren Methylalgruppe direct im Benzolkern haftet, bestehen im Allgemeinen in beiden stereoisomeren Modificationen, unter denen das Synaldoxim gegen Alkalien stabiler, gegen verdünnte wässerige Säuren aber labiler ist. Die Chlorhydrate der beiden Oxime liefern demzufolge bei der Zersetzung mit Wasser meist die Antialdoxime, mit Sodalösung aber die Synaldoxime. Eine Ausnahmestellung nehmen die einfach orthosubstituirten Aldoxime ein, bei welchen die Anti-Configuration, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4Cl-C-H \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \quad\; OH-N \end{array},$$

auch gegen Alkalien stabiler als die Syn-Configuration ist[1] (über die Oxime von Oxyaldehyden vgl. S. 518). Die Oxime von aromatischen Aldehyden mit „aliphatischer gebundener" Methylalgruppe sind bisher meist (vgl. indess S. 513: Zimmtaldoxim) nur in einer Modification bekannt geworden, die wahrscheinlich als die Syn-Configuration aufzufassen ist[2], z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2-C-H \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\qquad\quad\;\; N-OH \end{array}.$$

Dass die Oxime der fett-aromatischen Ketone nur in der Antialkyl-Configuration, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ \quad OH-N \end{array},$$

bekannt sind, wurde schon S. 507 erwähnt. Die für die Stereochemie interessanten Thatsachen aus dem Gebiet der Ketoxime sind daher nicht hier, sondern bei den Oximen zu suchen, welche sich von den Substitutionsprodukten des Benzophenons $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ und vom Benzil $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ ableiten.

---

[1] Vgl. BEHREND u. NISSEN, Ann. **269**, 390 (1892). — DOLLFUS, Ber. **25**, 1911 (1892).

[2] Vgl. DOLLFUS, Ber. **25**, 1917 (1892).

Benzaldoxime[1] $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$.

Benzantialdoxim (α-Benzaldoxim) $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ OH-N \end{matrix}$ entsteht aus Benzaldehyd direct durch Oximirung, wird hierbei zunächst als Oel erhalten, welches aber nach der Destillation unter stark vermindertem Druck bei der Abkühlung erstarrt; es bildet lange, glänzende und harte Prismen, schmilzt bei +34°, siedet unter 10 mm Druck bei 118—119° (corr.) und besitzt bei 20° im flüssigen Zustand das specifische Gewicht 1·111. Behandelt man es in ätherischer Lösung bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff, so erhält man sein Chlorhydrat (Schmelzpunkt 103—105°) als pulverigen Niederschlag; leitet man aber Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in die ätherische Lösung, so scheidet sich das Chlorhydrat des Synoxims (Schmelzpunkt 66—67°) aus; auch durch blosse Auflösung wird das Antihydrochlorid in das Synhydrochlorid verwandelt. Mit Natriumbisulfit vereinigt sich das Benzantialdoxim zu der krystallinischen Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(SO_3Na) \cdot NH(SO_3Na) + 3H_2O$, welche durch verdünnte Säuren in Benzaldehyd, Natriumsulfat, schweflige Säure und Ammoniak gespalten wird. — Benzsynaldoxim (β-Benzaldoxim) $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix}$ erhält man durch Umlagerung des Antioxims unter verschiedenen Bedingungen, am einfachsten, indem man in die ätherische Lösung Salzsäure einleitet (vgl. oben) und das ausfallende Chlorhydrat mit Sodalösung zersetzt. Es krystallisirt aus Aether in dünnen, glänzenden, garbenartig gruppirten Nadeln, schmilzt — rasch erhitzt — bei 128—130°, geht aber bei längerem Erhitzen wieder in das Antioxim über; auch in Berührung mit Alkohol längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder mit Aether einige Zeit gekocht, verwandelt es sich allmählich in Antioxim. — Untersucht man das Natriumsalz des Antioxims in wässeriger Lösung kryoskopisch, so erhält man Zahlen, welche zeigen, dass das Salz im Wesentlichen elektrolytisch (in Ionen) dissociirt ist; im Gegensatz dazu wird das Salz des Synoxims durch Wasser auch stark hydrolytisch (in NaOH und freies Synoxim) dissociirt. — Durch

---

[1] Petraczek, Ber. **15**, 2785 (1882); **16**, 824 (1883). — Lach, Ber. **16**, 1786 (1883); **17**, 1571 (1884). — v. Pechmann, Ber. **20**, 2539 (1887). — Beckmann, Ber. **20**, 1509, 2766 (1887); **22**, 429, 514, 1531, 1588 (1889); **23**, 1680, 3321, 3331 (1890); **26**, 2272 (1893); **27**, 305, 1957 (1894). — Lachovicz, Ber. **22**, 2888 (1889). — Behrend u. Leuchs, Ber. **22**, 617 (1889). — Behrend, Ber. **22**, 1433 (1889); **24**, 3088 (1891). Ann. **265**, 238 (1891). — H. Goldschmidt, Ber. **22**, 3101, 3112 (1889); **23**, 2163, 2748 (1890). — Behrend u. König, Ber. **23**, 1773 (1890). Ann. **263**, 210, 348 (1891); **271**, 92 (1892). — V. Meyer, Ber. **23**, 596 (1890). — H. Goldschmidt u. Kjellin, Ber. **24**, 2547, 2808 (1891). — Hantzsch, Ber. **24**, 16, 20, 37 (1891); **26**, 929 (1893). Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 510, 516 (1894). — Mai, Ber. **24**, 3418 (1891); **25**, 1688 (1892). — Minunni, Ber. **24 Ref.**, 561 (1891). — Minunni u. Caberti, ebenda, 562. — Kothe, Ann. **266**, 316 (1891). — v. Miller u. Plöchl, Ber. **25**, 2024 (1892). — H. Goldschmidt u. Zanoli, Ber. **25**, 2586 (1892). — H. Goldschmidt u. van Rietschoten, Ber. **26**, 2087, 2100 (1893). — Einhorn u. de Norwall, ebenda, 625. — Trapesonzjanz, ebenda, 1432. — Bourgeois u. Dambmann, ebenda, 2857. — Minunni u. Corselli, Ber. **26 Ref.**, 51, 52 (1893). — Nef, Ann. **270**, 326 (1892). — Beckmann u. Fellrath, Ann. **273**, 1 (1892). — Werner, Ber. **27**, 1655 (1894). — Werner u. Buss, Ber. **27**, 2194 (1894); **28**, 1278 (1895). — Dunstan u. Luxmoore, Ber. **27 Ref.**, 599 (1894). — Hantzsch u. Lucas, Ber. **28**, 746 (1895). — H. Goldschmidt u. Röder, ebenda, 2013. — Luxmoore, Journ. Soc. **69**, 177 (1896). — Hantzsch u. Wild, Ann. **289**, 290, 305 (1896).

Einleiten von Chlor in die gut gekühlte Chloroformlösung des Syn- oder Anti-Oxims erhält man Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup Cl \\ \diagdown N \cdot OH\end{smallmatrix}$ (vgl. S. 561).

Während für die eben beschriebenen Oxime die gleiche Moleculargrösse durch kryoskopische Bestimmungen ermittelt ist, erhält man bei der Oxydation von β-Benzylhydroxylamin (vgl. S. 246) neben Benzantialdoxim eine polymere Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_2$ — das **Bisnitrosylbenzyl**, welches nicht ganz scharf bei 128—130° schmilzt, in wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich ist, in ausgezeichneter Weise die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction (vgl. S. 183, 457) liefert und beim Kochen mit Alkohol in Benzaldoxim verwandelt wird; vielleicht kommt dieser Verbindung die Structurformel:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-N-O \\ \quad\quad\quad\quad | \quad | \\ \quad\quad\quad\quad O-N-CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

zu.

Benzylbenzaldoxime (vgl. S. 504) entstehen aus den beiden isomeren Benzaldoximen durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die alkoholisch-alkalische Lösung schon in der Kälte. Der aus dem Antioxim als Hauptprodukt erhaltene Aether ist flüssig, liefert bei der Spaltung mit Salzsäure α-Benzylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$ (vgl. S. 246) und Benzaldehyd, kann durch Condensation dieser Spaltungsprodukte wiedergewonnen werden und besitzt daher die Structur eines O-Benzylbenzaldoxims $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Dagegen ist der aus dem Synoxim als Hauptprodukt entstehende Aether fest, schmilzt bei 81—82°, wird in β-Benzylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH(OH)$ und Benzaldehyd gespalten, kann aus diesen Componenten wieder zusammengefügt werden und ist daher als N-Benzylbenzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup N-CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown O \quad\quad\end{smallmatrix}$ (Benzylisobenzaldoxim) aufzufassen; durch Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden (nicht freien Säuren) wird er zu Benzylbenzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ umgelagert. Ueber Bildung der beiden structurisomeren Benzyläther durch Oxydation der Dibenzylhydroxylamine vgl. S. 247.

Essigsäureester der Benzaldoxime (vgl. S. 504—505) $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, enstehen aus den beiden stereoisomeren Oximen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Acetyl-benzantialdoxim ist flüssig, kann aber in reinem Zustand durch Abkühlung und lebhafte Bewegung zum Erstarren gebracht werden und schmilzt dann bei +14—16°. Acetyl-benzsynaldoxim schmilzt bei 55—56°, zerfliesst in Berührung mit Sodalösung schon in der Kälte unter Bildung von Benzonitril und geht durch Anblasen mit den Dämpfen von Halogenwasserstoffsäuren, Acetylchlorid oder Brom augenblicklich in das Acetylderivat des Antioxims über.

Unter den Oximen, welche sich von Homologen des Benzaldehyds ableiten, sind die beiden stereoisomeren Modificationen des symmetrischen **Trimethylbenzaldoxims**[1]:

$$CH_3-C_6H_2(CH_3)_2-CH{:}N \cdot OH$$

(Schmelzpunkt des Antioxims: 124°, des Synoxims: 179°)

[1] HANTZSCH u. LUCAS, Ber. **28**, 744 (1895). — LUCAS, Ber. **29**, 956 (1896).

von Interesse, weil sich beide neben einander direct bei der Oximirung des Trimethylbenzaldehyds bilden, und das Antioxim in Folge seiner relativ grossen Beständigkeit durch Phosphorpentachlorid die BECKMANN'sche Umlagerung zu Formmesidid $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CHO$ — d. h. in dem auf Grund seiner Configuration zu erwartenden Sinne — erleidet, während andere, leichter in die Syn-Configuration umschlagende Antialdoxime unter den gleichen Bedingungen nur Nitrile (in Folge vorhergehender Configurationsänderung) liefern.

Auch das **Zimmtaldoxim**[1] $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$ ist in zwei stereoisomeren Formen — Schmelzpunkte: 64—65° (Anti), 138·5° (Syn) — erhalten worden, von denen die Synverbindung die stabilere ist; vgl. dazu S. 510.

Acetophenonoxim[2] $\begin{matrix} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ OH-N \end{matrix}$ (Antimethyl-phenylketoxim) — aus Acetophenon und Hydroxylamin — bildet farblose Nädelchen, schmilzt bei 59°, ist in Alkohol, Aether, Ligroïn äusserst leicht löslich und giebt durch BECKMANN'sche Umlagerung Acetanilid; vgl. S. 507.

B. Hydrazone.

Unter dieser Bezeichnung seien die Verbindungen zusammengefasst, welche aus den Carbonylverbindungen durch Condensation mit Diamid $NH_2\cdot NH_2$ oder seinen Derivaten entstehen.

Derivate des Diamids selbst[3]. Trägt man 19 Thle. Benzaldehyd in 10 Thle. Diamidhydrat $(NH_2\cdot NH_3\cdot OH)$, welches mit einigen Stücken Bariumoxyd versetzt ist, langsam ein, so erhält man das **Benzalhydrazin** $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH_2$ — eine basische Verbindung, welche unter 14 mm Druck fast unzersetzt bei 140° siedet, durch Abkühlung zu einer weissen, blätterigen, gegen +16° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt, intensiv nach heisser Seifenlauge riecht, ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt und sich an feuchter Luft, wie in Berührung mit Säuren oder mit ätherischer Jodlösung sehr leicht unter Bildung von Benzalazin zersetzt. Das **Benzalazin** $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, welches im Gegensatz zum Benzalhydrazin sehr beständig ist, wird sehr leicht durch Vereinigung von Benzaldehyd mit Diamid erhalten, schmilzt bei 93° und siedet im Vacuum unzersetzt; es ist zur Isolirung des Diamids geeignet, da es sich schon beim Schütteln von wässerigen Diamidlösungen mit Benzaldehyd bildet und durch Kochen mit 20 procentiger Schwefelsäure wieder in Benzaldehyd und Diamid gespalten werden kann; beim Erhitzen für sich zerfällt es glatt in Stickstoff und Stilben; in alkoholischer Lösung wird es durch einen grossen Ueberschuss von Natrium zu Benzylamin, von Natriumamalgam zu symmetrischem Dibenzylhydrazin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ reducirt. — **Phenylmethylmethylenhydrazin** $(C_6H_5)(CH_3)C:N\cdot NH_2$ kann durch Einwirkung von Acetophenon auf überschüssiges Diamidhydrat bei Gegenwart von Bariumoxyd erhalten werden, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, siedet bei 255° und zerfällt selbst bei Luftabschluss allmählich unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak und Bildung von **Bismethylphenylazimethylen** $(C_6H_5)(CH_3)C:N\cdot N:C(CH_3)(C_6H_5)$;

[1] BORNEMANN, Ber. **19**, 1512 (1886). — DOLLFUS, Ber. **25**, 1919 (1892). — BAMBERGER u. C. GOLDSCHMIDT, Ber. **27**, 3428 (1894).

[2] JANNY, Ber. **15**, 2781 (1882). — JUST, Ber. **19**, 1206 (1886). — BECKMANN, Ber. **20**, 2581 (1887). — H. GOLDSCHMIDT, Ber. **22**, 3103 (1889). — SCHOLL, Ber. **23**, 3495 (1890). — CLAUS, J. pr. [2] **45**, 387 ff. (1892).

[3] CURTIUS u. JAY, J. pr. [2] **39**, 44 (1889). — CURTIUS u. THUN, J. pr. [2] **44**, 167 (1891). — CURTIUS u. PFLUG, ebenda, 535. — v. ROTHENBURG, Ber. **26**, 2060 (1893). — BOUVEAULT, Compt. rend. **122**, 1491 (1896).

letztere Verbindung wird direct aus 5 Thln. Acetophenon und $1^1/_2$ Thln. Diamidhydrat durch zwölfstündiges Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr erhalten, krystallisirt in gelben Prismen, schmilzt bei 121°, siedet über 360° völlig unzersetzt und wird durch Kochen mit Säuren leicht gespalten.

Benzalsemicarbazid[1] $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (Benzaldehyd-semicarbazon) erhält man in fast theoretischer Ausbeute, wenn man 13 g schwefelsaures Diamid in 100 ccm Wasser löst, mit 5·5 g trockener Soda neutralisirt, nach dem Erkalten mit 8·5 g Kaliumcyanat versetzt und die über Nacht stehen gelassene Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Filtriren mit Benzaldehyd schüttelt; es schmilzt bei 214° unter Zersetzung und wird durch vorsichtiges Erwärmen mit 2 Thln. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade in Benzaldehyd und salzsaures Semicarbazid $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2.HCl$ gespalten, welch' letzteres in vielen Fällen zur Isolirung von Aldehyden und Ketonen gute Dienste leistet[2].

Derivate des Phenylhydrazins (vgl. S. 323ff.). **Benzalphenylhydrazon**[3] $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ — aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin — bildet monokline Prismen, schmilzt bei 154—155° und zerfällt bei längerem Kochen mit 30 procentiger Schwefelsäure in Benzaldehyd und Phenylhydrazin; beim Erhitzen unter Luftzutritt wird es zu Benzilosazon:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot C & — & C \cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N & & N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array},$$

bei der Einwirkung von Amylnitrit zu dem Dibenzal-diphenylhydrotetrazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N —— N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array}$$

— gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löslich — oxydirt, welches durch Aufkochen mit Phenylhydrazin wieder zu Benzalphenylhydrazon reducirt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Benzollösung zu Benzilosazon umgelagert wird. — **Phenylmethylmethylenphenylhydrazon**[4] $(C_6H_5)(CH_3)C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Acetophenonhydrazon) — aus Acetophenon und Phenylhydrazin — bildet feine weisse Nadeln, schmilzt bei 105° und ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Ueber Stereoisomeriefälle bei Hydrazonen vgl. S. 508.

Auch die Bildung der Hydrazone kann wie diejenige der Oxime (vgl. S. 509—510) bei Ketonen, deren Carbonylgruppe beiderseits durch Orthosubstituenten eingeschlossen ist, ausbleiben[5].

---

[1] Thiele, Ann. **270**, 34 (1892). — Thiele u. Stange, Ber. **27**, 31 (1894). Ann. **283**, 4, 18 (1894). — Curtius u. Heidenreich, J. pr. [2] **52**, 466 (1895).

[2] v. Baeyer u. Thiele, Ber. **27**, 1918 (1894).

[3] E. Fischer, Ann. **190**, 134 (1877). Ber. **17**, 574 (1884). — Reissert, Ber. **17**, 1451 (1884). — V. Schroeder, ebenda, 2096. — Philips, Ber. **20**, 2487 (1887). — A. Michaelis u. Frz. Schmidt, ebenda, 1717. — Minunni u. Caberti, Ber. **24** Ref., 562 (1891). — v. Miller u. Plöchl, Ber. **25**, 2058 (1892). — Minunni, Ber. **26** Ref., 55 (1893). — v. Pechmann, Ber. **26**, 1045 (1893); **27**, 2920 Anm. (1894). — Vahle, Ber. **27**, 1514 (1894). — Widman, Ber. **27**, 2965 (1894). — Bamberger, Ber. **27** Ref., 365 (1894). — Ingle u. Mann, Journ. Soc. **67**, 610 (1895). — Minunni u. Rap, Chem. Centralbl. **1896 I**, 1167. — Vgl. auch Causse, Compt. rend. **122**, 1276 (1896). — Busch, Ber. **29**, 2147 (1896). — Walker, Journ. Soc. **69**, 1285 (1896).

[4] Reisenegger, Ber. **16**, 662 (1883). — E. Fischer, Ber. **17**, 576 (1884). — Just, Ber. **19**, 1206 (1886). — A. Michaelis u. Frz. Schmidt, Ber. **20**, 1718 (1887). — v. Miller u. Plöchl, Ber. **25**, 2058 (1892).

[5] Baum, Ber. **28**, 3209 (1895). — V. Meyer, Ber. **29**, 830, 836 (1896).

C. Anile.

Die Condensation der aromatischen Aldehyde mit primären aromatischen Aminen verläuft fast stets ausserordentlich glatt im Sinne der Gleichung:

$$R\cdot CHO + H_2N\cdot R_1 = H_2O + R\cdot CH{:}N\cdot R_1;$$

es genügt in der Regel, den Aldehyd mit dem Amin in alkoholischer Lösung zusammenzubringen oder gelinde zu erwärmen. Die Condensationsprodukte sind häufig sehr krystallisationsfähig und daher zum Nachweis der Basen bezw. Aldehyde geeignet. Durch Erwärmen mit wässerigen verdünnten Säuren werden sie wieder in die Componenten gespalten. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefern sie secundäre Amine[1] (vgl. S. 173).

Die einfachste Verbindung dieser Art ist das **Benzylidenanilin**[2] $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$ (Benzalanilin), welches bei $+49^0$ schmilzt und bei ca. 300^0 unzersetzt destillirt.

Eine Condensation der fett-aromatischen Ketone mit Anilinbasen gelingt dagegen unter den gleichen Bedingungen nicht[3] (vgl. S. 180).

Einunddreissigstes Kapitel.

Verbindungen, welche zugleich Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen enthalten.

(Oxyaldehyde und Oxyketone. Aldehydalkohole und Ketonalkohole.)

Aromatische Verbindungen, welche ausser Carbonylgruppen in ihrem Molecül auch Hydroxylgruppen aufweisen, können die Hydroxylgruppe entweder im Kern oder in der Seitenkette gebunden enthalten.

Im ersten Fall werden sie den Aldehyd- bezw. Keton-Charakter mit dem Phenolcharakter vereinigen; man bezeichnet solche Verbindungen als Oxyaldehyde bezw. Oxyketone, z. B.:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CHO \qquad (OH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3.$$

[1] Vgl. z. B.: Zaunschirm, Ann. **245**, 279 (1888). — Uebel, ebenda, 289.

[2] Laurent u. Gerhard, Jb. **1850**, 488. — Borodin, Ann. **111**, 254 (1859). — Schiff, Ann. Suppl. **3**, 354 (1864). — Cech, Ber. **11**, 248 (1878). — Tiemann u. Piest, Ber. **15**, 2029 (1882). — V. Schroeder, Ber. **17**, 2098 (1884). — Hinsberg, Ber. **20**, 1587 (1887). — Lachovicz, Monatsh. **9**, 696 (1888). — O. Fischer, Ann. **241**, 330 (1887). — Pictet u. Ankersmit, Ber. **22**, 3340 (1889). Bull. [3] **5**, 138 (1891). — Hantzsch, Ber. **23**, 2773 (1890). — v. Miller u. Plöchl, Ber. **29**, 1730 (1896).

[3] Vgl. z. B.: Haegele, Ber. **25**, 2755 (1892).

Unter den hierher gehörigen Substanzen erregen manche durch natürliches Vorkommen und praktische Verwendbarkeit besonderes Interesse.

Während die Oxyaldehyde und Oxyketone einen neuen Typus repräsentiren, entsprechen die Verbindungen, welche Carbonylgruppen und in der Seitenkette gebundene Hydroxylgruppen mit einander vereinigen, in Bildungsweise und Verhalten meist den aliphatischen Aldehydalkoholen und Ketonalkoholen (Bd. I, S. 870 ff.), z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO \qquad C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2(OH).$$

Gegenüber der Gruppe der aliphatischen Aldehyd- und Keton-Alkohole, welche durch die Zugehörigkeit der natürlichen Zuckerarten ausgezeichnet ist, besitzen die nur synthetisch gewonnenen aromatischen Aldehyd- und Keton-Alkohole indess eine weit geringere Wichtigkeit.

I. Oxyaldehyde.

Für die Gewinnung der Oxyaldehyde hat man eine sehr wichtige und allgemein anwendbare Reaction in der Einwirkung von Chloroform auf Phenole bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien zur Verfügung, z. B.:

$$C_6H_5\cdot OK + CHCl_3 + 3\,KOH = C_6H_4(OK)(CHO) + 3\,KCl + 2\,H_2O.$$

Diese Reaction[1], welche mithin die Einführung von Formylresten (*Methylal-* oder *Methanoyl*-Resten) -CHO in Phenolmolecüle ermöglicht, wurde von Reimer 1876 entdeckt und seither besonders von Tiemann und seinen Schülern zum Ausbau der Gruppe benutzt; man nennt sie daher gewöhnlich die Reimer-Tiemann'sche Reaction. Sie führt zur Bildung von Ortho- und Para-Oxybenzaldehyden; die Natur des angewendeten Alkalis — ob Kali oder Natron — ist für die Stellung, welche der Formylrest aufsucht, unwesentlich (vgl. dagegen später die Bildung von Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure). Neben den Oxyaldehyden entstehen meist noch harzige, tiefgefärbte Produkte, welche complexere Verbindungen aus der Gruppe der Triphenylmethan-Farbstoffe (Rosolsäure etc.) enthalten. Wendet man die Reaction auf p-Oxycarbonsäuren an, so kann die Carboxylgruppe durch den Formylrest verdrängt werden; es entsteht z. B. aus p-Oxybenzoësäure $OH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ neben der Aldehydooxycarbonsäure:

$OH-C_6H_3(CHO)-CO_2H$ auch p-Oxybenzaldehyd: $OH-C_6H_4-CHO$

[1] Vgl.: Reimer, Ber. **9**, 423 (1876). — Reimer u. Tiemann, Ber. **9**, 824, 1268 (1876). — Tiemann u. Mendelsohn, ebenda, 1278. — Tiemann u. Schotten, Ber. **11**, 770 (1878). — Kobek, Ber. **16**, 2096 (1883). — Nordmann, Ber. **17**, 2632 (1884). — Auwers, Ber. **17**, 2976 (1884); **29**, 1109 (1896). — Lustig, Ber. **19**, 14 (1886). — Dains u. Rothrock, Ber. **28 Ref.**, 468 (1895). — Traub, Ber. **28 Ref.**, 524 (1895).

(vgl. S. 398 die ähnliche Verdrängung der Carboxylgruppe durch einen Azorest).

Beispiel: Darstellung von Salicylaldehyd (Orthooxybenzaldehyd) und Paraoxybenzaldehyd. Man fügt zu einer auf 50—60° am Rückflusskühler erwärmten Lösung von 50 g Phenol in Natronlauge (aus 100 g Aetznatron und 170 g Wasser) in kleinen Portionen unter öfterem Umschütteln 75 g Chloroform, erhält darauf noch 1—2 Stunden im Sieden, destillirt dann das unveränderte Chloroform im Wasserbade ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat enthält den gebildeten Salicylaldehyd und unverändertes Phenol; man äthert es aus und schüttelt die concentrirte ätherische Lösung mit concentrirter Natriumbisulfitlösung durch, um den Salicylaldehyd als schwer lösliche krystallinische Bisulfitverbindung abzuscheiden; aus letzterer regenerirt man den Aldehyd durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. In dem Rückstand der Wasserdampfdestillation befindet sich Paraoxybenzaldehyd, den man nach dem Filtriren der heissen Flüssigkeit durch Ausäthern gewinnen, dann durch Krystallisation aus heissem Wasser reinigen kann.

Wie zu erwarten ist, zeigen die Oxyaldehyde neben den Reactionen der Aldehyde die Eigenschaften der Phenole, sind daher insbesondere zur Bildung von Salzen, Aethern und Estern befähigt.

Die Aether der Oxyaldehyde, wie $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ — Verbindungen, welche durch angenehmen Geruch ausgezeichnet sind und theilweise natürlich gebildet vorkommen —, können synthetisch durch Alkylirung der Oxyaldehyde gewonnen werden. Wichtig ist indessen besonders ihre Bildung durch Aboxydation der natürlich vorkommenden Phenoläther mit ungesättigten Seitenketten (vgl. S. 432 ff.), z. B.:

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (Anethol) $\longrightarrow$ $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Anisaldehyd.)

$(CH_3 \cdot O)(OH)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (Isoeugenol) $\longrightarrow$ $(CH_3 \cdot O)(OH)C_6H_3 \cdot CHO$ (Vanillin.)

$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (Isosafrol) $\longrightarrow$ $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CHO$ (Piperonal.)

Charakteristische Unterschiede von einander zeigen die Orthooxyaldehyde und die Paraoxyaldehyde[1]. Die Orthoverbindungen sind mit Wasserdämpfen flüchtig, lösen sich in Ammoniak mit gelber Farbe und liefern mit Kupfersulfat Fällungen, welche von überschüssigem Ammoniak nicht gelöst werden. Die Paraverbindungen dagegen sind mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, lösen sich in Ammoniak farblos auf und bilden Kupfersalze, die sich in überschüssigem Ammoniak lösen. Vgl. über ähnliche Unterschiede zwischen Ortho- und Para-Nitrophenolen S. 388.

In manchen Punkten giebt sich eine starke gegenseitige Wirkung der Hydroxylgruppe und Formylgruppe auf einander zu erkennen. So

[1] Vgl. Tiemann u. Schotten, Ber. **11**, 774 (1878).

verstärkt die Formylgruppe die saure Natur der Hydroxylgruppe derart, dass sich viele Oxyaldehyde im Gegensatz zu den gewöhnlichen Phenolen leicht in kohlensauren Alkalien lösen, manche sogar sauer reagiren. Das kryoskopische Verhalten der Oxyaldehyde (vgl. S. 361) lässt sich ferner dahin deuten, dass die Aggregation der Molecüle vermittelst der Hydroxylgruppe durch die Formylgruppe in der Orthostellung besonders stark verhindert, in der Parastellung dagegen besonders stark begünstigt wird[1]. — Die Hydroxylgruppe andererseits zeigt einen erheblichen Einfluss auf die Formylgruppe darin, dass sie bei gewissen Veränderungen der letzteren, welche bei hydroxylfreien Aldehyden zur Bildung von stereoisomeren Modificationen führen, dem Auftreten von Stereoisomerie entgegenwirkt. So liefern die Oxyaldehyde nur je ein Oxim[2], das sich durch die üblichen Mittel nicht umlagern lässt und durch das Verhalten seines Acetats (vgl. S. 505) als Anticonfiguration:

$$\begin{array}{c} OH\cdot C_6H_4-C-H \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad OH-N \end{array}$$

erweist (vgl. S. 510). Ebenso liefern die Oxyaldehyde bei der Umwandlung in Trithioaldehyde[3] (vgl. S. 498) nur je eine Modification, welche der Configuration des β-Trithiobenzaldehyds entspricht. Dieser der Stereoisomerie hinderliche Einfluss schwindet aber, sobald ein Alkylrest in die Hydroxylgruppe eintritt; der p-Anisaldehyd $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ z. B. liefert zwei stereoisomere Oxime (S. 520) und zwei stereoisomere Trithioaldehyde.

Die einfachsten Oxyaldehyde sind die drei stellungsisomeren **Oxybenzaldehyde** $OH\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(Methylal-oxy-benzene)*.

Der Ortho-Oxybenzaldehyd wird gewöhnlich, da er der Aldehyd ist, welcher dem Salicylalkohol entspricht, **Salicylaldehyd**[4] (früher salicylige Säure) genannt. Er findet sich im flüchtigen Oel der

---

[1] Vgl. Auwers, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 605 (1895).

[2] Dollfus, Ber. **25**, 1912, 1924 (1892).

[3] Baumann u. Fromm, Ber. **24**, 1441 (1891). — K. Kopp, Ann. **277**, 339 (1893). — Wörner, Ber. **29**, 139 (1896).

[4] Pagenstecher, Berz. Jb. **18**, 336 (1838). — Piria, Ann. **30**, 153 (1839). — Löwig, Berz. Jb. **20**, 355 (1840). — Ettling, Ann. **35**, 241 (1840). — Wöhler, Ann. **51**, 147 (1844). — Wicke, Ann. **83**, 175 (1852); **91**, 374 (1854). — Bertagnini, Ann. **85**, 193 (1853). — Cannizzaro u. Bertagnini, Ann. **98**, 192 (1856). — Beilstein u. Reinecke, Ann. **128**, 179 (1863). — Schiff, Ann. **150**, 193 (1869); **210**, 115 Anm. (1881). Ber. **17**, 770 (1884). — Reimer, Ber. **9**, 423 (1876). — Tollens, Ber. **14**, 1950 (1881). — Bousquin, Ber. **17**, 502 (1884). — v. Miller, Ber. **20**, 1927 (1887). — Taege, ebenda, 2109. — Bradley, Ber. **22**, 1134 (1889). — Curtius u. Jay, J. pr. [2] **39**, 48 (1889). — Tiemann, Ber. **19**, 357 (1886); **24**, 3171 (1891). — Harries, Ber. **24**, 3175 (1891). — M. Löw, Monatsh. **12**, 393 (1891). — Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse organ. Verbindungen (Hamburg u. Leipzig 1895), S. 59. — Paal u. Senninger, Ber. **27**, 1801 Anm. (1894). — Perrier, Compt. rend. **122**, 198 (1896).

Blüthen von Spiraea ulmaria, im Kraut verschiedener Spiraeen, im Stengel und in der Wurzel von Crepis foetida; er entsteht durch Oxydation des Salicylalkohols und des von letzterem sich ableitenden Glucosids „Salicin"; synthetische Darstellung aus Phenol s. S. 517. Er bildet ein angenehm riechendes Oel, erstarrt bei -20^0 zu grossen Krystallen, siedet bei $196 \cdot 5^0$ und besitzt bei $13 \cdot 5^0$ das specifische Gewicht $1 \cdot 173$. Er ist in Wasser nicht unbeträchtlich löslich, zersetzt schon in der Kälte kohlensaure Alkalien, färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid intensiv violett, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und bildet mit sauren Alkalisulfiten schwer lösliche Verbindungen. Sein Oxim[1] $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ (Salicylaldoxim) schmilzt bei 57^0; Stereochemisches darüber vgl. S. 518. Durch Combination von Salicylaldehyd mit Phenylhydrazin[2] erhält man als Hauptprodukt das bei 142^0 schmelzende Hydrazon $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, daneben in geringer Menge eine isomere, bei $104-105^0$ schmelzende Verbindung, welche von verdünnter Natronlauge aufgenommen und durch Säure wieder unverändert abgeschieden wird, sich aber beim Erwärmen mit Alkohol in das höher schmelzende Hydrazon umwandelt; vielleicht liegen hier die beiden stereoisomeren Formen:

$$\begin{array}{l} OH \cdot C_6H_4-C-H \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\qquad\quad N-NH \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{r} OH \cdot C_6H_4-CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot NH-N \end{array}$$

vor (vgl. S. 508).

Meta-Oxybenzaldehyd[3] kann durch Reduction von Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung erhalten werden, wird aber leichter aus m-Nitrobenzaldehyd durch Reduction und Diazoreaction gewonnen. Er krystallisirt aus Wasser in weissen, bei 104^0 schmelzenden Nadeln, siedet unter 50 mm Druck bei 191^0, wird in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid nur schwach violett gefärbt, riecht eigenthümlich stechend und bildet mit Natriumbisulfit eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung. Schmelzpunkt des Oxims: $87 \cdot 5^0$, des Phenylhydrazons: 130^0.

Para-Oxybenzaldehyd[4] entsteht aus Phenol durch die REIMER-TIEMANN'sche Reaction (vgl. S. 516—517), findet sich im gelben Xanthor-

---

[1] LACH, Ber. **16**, 1783 (1883). — H. GOLDSCHMIDT, Ber. **22**, 3102 (1889). — BECKMANN, Ber. **23**, 3319 (1890); **26**, 2621 (1893). — CLAISEN u. STOCK, Ber. **24**, 138 (1891). — DOLLFUS, Ber. **25**, 1923, 1924 (1892). — H. GOLDSCHMIDT u. VON RIETSCHOTEN, Ber. **26**, 2093 (1893).

[2] E. FISCHER, Ber. **17**, 575 (1884). — RÖSSING, ebenda, 3003. — BILTZ, Ber. **27**, 2288 (1894).

[3] SANDMANN, Ber. **14**, 969 (1881). — TIEMANN u. LUDWIG, Ber. **15**, 2044 (1882). — RUDOLPH, Ann. **248**, 102 (1888). — TIEMANN, Ber. **22**, 2344 (1889). — RIECHE, ebenda, 2347. — CLEMM, Ber. **24**, 826 (1891). — DOLLFUS, Ber. **25**, 1924 (1892). — FRITSCH, Ann. **286**, 6 (1895).

[4] BÖCKING, Ber. **9**, 527 (1876). — REIMANN u. TIEMANN, ebenda, 825, 1277. — TIEMANN u. HERZFELD, Ber. **10**, 63, 213 (1877). — BOURQUIN, Ber. **17**, 502 (1884). — LACH, Ber. **16**, 1785 (1883); **17**, 1572 (1884). — TIEMANN, Ber. **19**, 355 (1886); **24**, 3170 (1891). — RUDOLPH, Ann. **248**, 103 (1888). — DOLLFUS, Ber. **25**, 1925 (1892). — M. BAMBERGER, Monatsh. **14**, 339 (1893). — PAAL, Ber. **28**, 2407 (1895).

rhoeaharz, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, schmilzt bei 115—116°, riecht schwach, aber angenehm aromatisch, ist schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid schwach violett und giebt mit Natriumbisulfit eine leicht in Wasser lösliche Verbindung. Sein Oxim schmilzt bei 72—73°, sein Phenylhydrazon bei 177—178°. — Wichtig ist sein Methyläther $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(Methylal-1-Methoxy-4-benzen)*, welcher durch Methylirung des p-Oxybenzaldehyds erhalten werden kann, weit leichter aber aus dem Anethol — dem Hauptbestandtheil des Anisöls (vgl. S. 432—433) — durch Oxydation (vgl. S. 517) gewonnen wird und daher **Anisaldehyd**[1] genannt worden ist; kleine Mengen Anisaldehyd finden sich im russischen Anisöl. Anisaldehyd ist flüssig, erstarrt in der Kälte, schmilzt dann bei —4°, siedet bei 245—246°, besitzt bei 15° das specifische Gewicht 1·126, riecht dem blühenden Weissdorn ähnlich und ist in kaltem Wasser kaum löslich; er wird neuerdings technisch gewonnen und als Parfümeriemittel verwendet. — Ausführlich untersucht sind auch die stereoisomeren Anisaldoxime[2] $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot OH$, welche in ihren gegenseitigen Beziehungen sich analog den beiden Benzaldoximen (S. 511) verhalten; das Antioxim schmilzt bei 61—62° und schmeckt intensiv süss; das Synoxim schmilzt bei 130—130·5°, besitzt keinen Geschmack und wird durch Erhitzen mit Alkohol nicht, durch Sieden mit Aether dagegen leicht in Antioxim umgelagert. Bemerkenswerth ist, dass es gelungen ist, durch Methylirung der beiden Oxime zwei stereoisomere Sauerstoffmethyläther $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot O \cdot CH_3$ zu erhalten (vgl. S. 504, 512); der Methyläther des Antioxims schmilzt bei 243° und siedet bei 246°; derjenige des Synoxims ist flüssig, siedet bei 245° und wird durch Salzsäure, Natriumbisulfitlösung, sowie beim Kochen mit einer kleinen Menge Jod in den Antimethyläther umgewandelt.

Unter den stellungsisomeren **Dioxybenzaldehyden** $(OH)_2C_6H_3 \cdot CHO$ ist das *Methylal-1-dioxy-3.4-benzen:*

OH— ⟨ ⟩ —CHO
OH

[1] CAHOURS, Ann. **56**, 307 (1845); **70**, 48 (1849). — BERTAGNINI, Ann. **85**, 268 (1853). — CANNIZZARO u. BERTAGNINI, Ann. **98**, 189 (1856). — PIRIA, Ann. **100**, 105 (1856). — ROSSEL, Ann. **151**, 25 (1868). — BÖCKING, Ber. **9**, 527 (1876). — TIEMANN u. HERZFELD, Ber. **10**, 63 (1877). — RUDOLPH, Ann. **248**, 103 (1888). — W. H. PERKIN, Journ. Soc. **55**, 551 (1889). — SCHIMMEL u. Co., Bericht vom April 1893, S. 65. — BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend. **122**, 198 (1896).

[2] WESTENBERGER, Ber. **16**, 2993 (1883). — H. GOLDSCHMIDT u. POLONOWSKA, Ber. **20**, 2407 (1887). — H. GOLDSCHMIDT, Ber. **22**, 3102 (1889); **23**, 2163 (1890). — J. A. MILLER, Ber. **22**, 2790 (1889). — BECKMANN, Ber. **23**, 1687 (1890). — HANTZSCH, Ber. **24**, 41 (1891); **26**, 930 (1893). — MINUNNI u. CORSELLI, Ber. **26 Ref.**, 51, 52 (1893). — H. GOLDSCHMIDT u. VON RIETSCHOTEN, Ber. **26**, 2089 (1893). — H. GOLDSCHMIDT u. RÖDER, Ber. **28**, 2014 (1895). — BOUVEAULT, Compt. rend. **122**, 1492 (1896).

wegen seiner Beziehungen zu einigen natürlichen Substanzen hervorzuheben. Da dieser Aldehyd durch Oxydation in Protocatechusäure übergeht, wird er gewöhnlich **Protocatechualdehyd**[1] genannt. Synthetisch entsteht er aus Brenzkatechin durch die Reimer-Tiemann'sche Reaction; er krystallisirt aus Wasser in flachen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 153—154°, löst sich in 20 Thln. kaltem und $2^6/_7$ Thln. kochendem Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction (vgl. S. 411). Er bildet zwei Phenylhydrazone (Schmelzpunkte: 121—128° und 175—176°); sein Oxim schmilzt bei 149—151°.

Zwei Aether des Protocatechualdehyds:

$$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_3(-\text{O}\cdot\text{CH}_3)-\text{CHO} \qquad \text{CH}_2\langle^{\text{O}}_{\text{O}}\rangle\text{C}_6\text{H}_3-\text{CHO},$$

Vanillin Piperonal

welche zu einander in analogen Beziehungen wie Eugenol und Safrol stehen, sind nun für die Parfümerietechnik höchst wichtige Verbindungen.

Das **Vanillin**[2] *(Methylal-1-Oxy-4-Methoxy-3-benzen)* bildet in Bezug auf Geruch und Geschmack das wirksame Princip der Vanille; es scheidet sich zum Theil an der Aussenfläche der Vanilleschoten — der Früchte von Vanilla planifolia — in Gestalt von glänzenden weissen Nadeln ab; die besten Qualitäten der Vanille[3] enthalten im Durchschnitt 1·5—2·5% Vanillin. Kleine Mengen von Vanillin sind indess auch häufig in anderen vegetabilischen Produkten constatirt worden, so im Siam-Benzoëharz und anderen Harzen, im Tolu- und Peru-Balsam, in den Blüthenknöpfchen der Orchidee Nigritella suavolens und in gewissen Rübenrohzuckern, sehr allgemein in der Holzsubstanz der Pflanzen.

---

[1] Fittig u. Remsen, Ann. **159**, 148 (1871); **168**, 97 (1873). — Jobst u. Hesse, Ann. **199**, 44 (1879). — Tiemann u. Koppe, Ber. **14**, 2015 (1881). — Wegscheider, Monatsh. **3**, 792 (1882); **14**, 382 (1893); **17**, 245 (1896). — Chem. Fabr. vorm. E. Schering, Ber. **27 Ref.**, 955 (1894). — Baum, Ber. **28 Ref.**, 803 (1895).

[2] Gobley, Jb. **1858**, 534. — Storkebye, Jb. **1864**, 612. — Carles, Bull. **17**, 12 (1872). — Tiemann u. Haarmann, Ber. **7**, 613 (1874); **8**, 1115 (1875); **9**, 1287 (1876). — Tiemann, Ber. **8**, 1123 (1875); **18**, 3493 (1885). — Erlenmeyer, Ber. **9**, 273 (1876). — Tiemann u. Nagai, Ber. **9**, 53, 419, 422 (1876); **10**, 211 (1877). — Tiemann u. Reimer, Ber. **9**, 424 (1876). — Tiemann u. Mendelsohn, ebenda, 1282. — Jannasch u. Rump, Ber. **11**, 1634 (1878). — Scheibler, Ber. **13**, 335 (1880). — v. Lippmann, Ber. **13**, 662 (1880); **27**, 3409 (1894). — Tiemann u. Koppe, Ber. **14**, 2023 (1881). — Singer, Monatsh. **3**, 409 (1882). — Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 209 (1880). — E. Schmidt, Ber. **19 Ref.**, 705 (1886). — Ihl, Cöthener Chem.-Ztg. **1890**, 1707. — M. Bamberger, Monatsh. **12**, 441 (1891). — Lüdy, Arch. f. Pharm. **231**, 466 (1893). — Troy, Arch. f. Pharm. **232**, 90 (1893). — Oberländer, ebenda, 573. — Einhorn u. Frey, Ber. **27**, 2457, 2459 (1894). — Einhorn u. Hofe, ebenda, 2463. — Behrens, Mikrochem. Analyse organ. Verbindgn. (Hambg. u. Leipzig 1895), S. 61. — Dieterich, Chem. Centralbl. **1896 II**, 364.

[3] Ueber Anbau der Vanille etc. vgl. Krebs, Pharm. Centralhalle **36**, 487, 503 (1895).

Das Vanillin wurde zuerst von CARLES eingehend charakterisirt. TIEMANN u. HAARMANN lehrten in Untersuchungen, die 1874 ihren Anfang nahmen, seine Beziehungen zu anderen natürlichen Produkten kennen und klärten seine Constitution auf; auch seine synthetische Bildung gelang zuerst TIEMANN im Verein mit REIMER und KOPPE. Diese Untersuchungen haben dazu geführt, das Vanillin fabrikmässig aus anderen Quellen, als aus der Vanille, herzustellen[1].

Das Vanillin ist nämlich durch seine Constitution mit dem Coniferylalkohol (S. 469) und dem Eugenol (S. 433—435) nahe verknüpft:

OH—C_6H_3(—O·CH_3)—CHO
Vanillin

OH—C_6H_3(—O·CH_3)—CH:CH·CH_2(OH)
Coniferylalkohol

OH—C_6H_3(—O·CH_3)—CH_2·CH:CH_2
Eugenol

und entsteht bei der Oxydation dieser beiden Verbindungen unter passenden Bedingungen. Zur technischen Darstellung ging man anfänglich vom Coniferin — dem Glucosid, welches durch Spaltung Coniferylalkohol liefert (vgl. S. 469) — aus; in den letzten Jahren indess benutzt man hauptsächlich das Eugenol als Ausgangsmaterial, das zunächst in einen Ester des Isoeugenols verwandelt (vgl. S. 431, 435), dann oxydirt wird. Das so gewonnene „künstliche", wenn auch nicht „synthetische" Vanillin hat die natürliche Vanille für Parfümeriezwecke vollständig, für das Würzen von Speisen theilweise — namentlich in der Herstellung von Conditoreiwaaren[2] — verdrängt. Bei seiner Darstellung ist besonders schwierig die Abspaltung der letzten Verunreinigungen, die zur Erzielung eines „würzenreinen" Präparats durchaus nothwendig ist. Obgleich es zu sehr hohem Preise — ca. 500 Mark pro Kilo — verkauft wird, erhält man in ihm das Vanillearoma immer noch sehr erheblich billiger, als in der natürlichen Vanille.

Synthetisch ist das Vanillin aus Guajacol durch die REIMER-TIEMANN'sche Reaction, aus Protocatechualdehyd durch partielle Methylirung, ferner aus Benzaldehyd auf weitem Umweg durch zahlreiche Zwischenstufen gewonnen worden. Diese Synthesen — praktisch einst-

[1] Die Patent-Litteratur vgl. in FRIEDLÄNDER's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation **1877—1887** (Berlin), S. 583—590; **1890—1894**, S. 894—900. Vgl. dazu: ULRICH, Ber. **18**, 2572 (1885). — TIEMANN, Ber. **22**, 2343 (1889); **24**, 699 (1891). — RIECHE, Ber. **22**, 2356 (1889). — Neuere Patente vgl. Ber. **27 Ref.**, 928 (1894); **28 Ref.**, 524, 581, 671, 878 (1895). Chem. Centralbl. **1896 II**, 222. — Eine Zusammenstellung vgl. bei ALTSCHUL, Pharm. Centralh. **36**, 721 (1895).

[2] Vorschriften vgl. in SCHIMMEL's Bericht vom April 1893, S. 72.

weilen ohne Bedeutung — sind wichtig für die Beurtheilung der Substituentenstellung im Vanillin. Die Synthese aus Guajacol lässt noch zwei Möglichkeiten zur Auswahl:

I. CHO— (Benzolring) mit OH und O·CH_3 — II. (Benzolring) mit CHO, OH und O·CH_3,

da die Reimer-Tiemann'sche Reaction stets zur Bildung von Ortho- und Para-Oxyaldehyden führt (vgl. S. 516); der Zusammenhang mit dem Protocatechualdehyd und der Protocatechusäure schliesst die Formel I aus; denn Protocatechusäure (vgl. dort) entsteht z. B. aus einer durch Sulfurirung von Paraoxybenzoësäure gebildeten Sulfooxybenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(OH)(SO_3H)$ beim Schmelzen mit Kali und muss daher eine Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in Parastellung enthalten.

Vanillin bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 80—81°, siedet unter Luftabschluss unzersetzt bei 285°, riecht und schmeckt intensiv nach Vanille; 1 Thl. löst sich in 90—100 Thln. Wasser von 14°, in 20 Thln. Wasser von 75—80°. Die Lösungen reagiren sauer und werden durch Eisenchlorid schwach blauviolett gefärbt; erhitzt man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung, so scheidet sich Dehydrodivanillin $[(OH)(O{\cdot}CH_3)(CHO)C_6H_2{\cdot}]_2$ in schönen weissen Nadeln ab (charakteristische Reaction). Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° wird Vanillin in Protocatechualdehyd, durch Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure übergeführt. Sein Oxim[1] schmilzt bei 117°, sein Phenylhydrazon[2] bei 105°.

Das **Piperonal**[3] — der Methylenäther des Protocatechualdehyds, Structurformel s. S. 521 — wurde zuerst von Fittig u. Mielck durch Oxydation der Piperinsäure $CH_2\!<\!{O \atop O}\!>\!C_6H_3{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO_2H$ erhalten; seine Constitution wurde von Fittig u. Remsen erkannt. Zur Zeit wird es technisch durch Oxydation von Safrol (bezw. Isosafrol) hergestellt (vgl. S. 435, 517), zu relativ billigem Preise unter der Bezeichnung „**Heliotropin**" in den Handel gebracht und zur Parfümirung

[1] Lach, Ber. **16**, 1786 (1883). — Marcus, Ber. **24**, 3654 (1891).

[2] Tiemann u. Kleeb, Ber. **18**, 1662 (1885).

[3] Fittig u. Mielck, Ann. **152**, 35 (1869). — Fittig u. Remsen, Ann. **159**, 130, 144, 155 (1871); **168**, 97 (1873). — Knecht, Ber. **10**, 1274 (1877). — Rudolph, Ann. **248**, 104 (1888). — Haber, Ber. **24**, 617 (1891). — Marcus, ebenda, 3655. — Fr. M. Perkin, Journ. Soc. **59**, 150 (1891). — Wegscheider, Monatsh. **14**, 382 (1893). — Bericht von Schimmel u. Co. vom April **1893**, S. 69. — Hantzsch, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 526 (1894). — Fritsch, Ann. **286**, 6 (1895). — Angeli u. Rimini, Chem. Centralbl. **1896** I, 918.

feiner Toiletteseifen wie zur Herstellung von Heliotrop-Essenzen verwendet. Es krystallisirt aus Wasser in zolllangen, glänzenden Krystallen, schmilzt bei 37°, siedet bei 263° und riecht den Blüthen des Heliotrops täuschend ähnlich. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure liefert es Protocatechualdehyd, wobei sich merkwürdiger Weise fein vertheilter Kohlenstoff abscheidet:

$$CHO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 = CHO\cdot C_6H_3\langle{}^{OH}_{OH} + C;$$

aus Protocatechualdehyd kann es andererseits wieder durch Einwirkung von Methylenjodid und Alkali — wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute — erhalten werden. Sein Antioxim schmilzt bei 104°, sein Synoxim bei 146°, sein Phenylhydrazon bei 100°.

Durch Condensation des Piperonals mit Acetaldehyd in Gegenwart von Natronlauge ist das **Piperonylakroleïn**[1] $CH_2O_2:C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CHO$ (Schmelzpunkt 70°), durch nochmalige Condensation des letzteren mit Acetaldehyd der **Piperinsäurealdehyd**[2] $CH_2O_2:C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$ — Blättchen vom Schmelzpunkt 89—90°, mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Färbung gebend — erhalten worden.

Aether von Trioxybenzaldehyden oder Tetraoxybenzaldehyden[3] sind bei dem Abbau von natürlich vorkommenden Phenolderivaten mit ungesättigten Seitenketten (vgl. S. 517) mehrfach erhalten worden, z. B. der Asaraldehyd $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$ durch Oxydation des Asarons (vgl. S. 436), der Apiolaldehyd $(CH_3O)_2(CH_2O_2)C_6H\cdot CHO$ aus Apiol (S. 437) etc.

II. Oxyketone.

Aus Phenolen können Oxyketone durch Erhitzen mit organischen Säuren in Gegenwart von Chlorzink oder Phosphoroxychlorid gewonnen werden, z. B.:

$$OH\cdot C_6H_5 + OH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 = H_2O + OH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3.$$

Diese Reaction[4] ist von Nencki entdeckt und von ihm und seinen Schülern in vielen Fällen durchgeführt worden. Sie gelingt bei einwerthigen und mehrwerthigen Phenolen und führt von letzteren aus, wenn sie benach-

[1] Ladenburg u. Scholtz, Ber. **27**, 2958 (1894).

[2] Scholtz, Ber. **28**, 1368 (1895).

[3] Vgl.: Will, Ber. **16**, 2112 (1883). — Will u. Jung, Ber. **17**, 1088 (1884). — Körner, Ber. **22 Ref.**, 107 (1889). — Semmler, Ber. **24**, 3818 (1891). — Fabinyi, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 564 (1893). — Rizza u. Butlerow, Ber. **20 Ref.**, 222 (1887). — Ciamician u. Silber, Ber. **21**, 1626, 2130 (1888); **29**, 1805 (1896).

[4] Nencki u. Sieber, J. pr. [2] **23**, 147, 537 (1881). — Nencki u. Schmid, ebenda, 546. — Rasinsky, J. pr. [2] **26**, 53 (1882). — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ber. **26 Ref.**, 43, 188 (1893). — Goldzweig u. Kaiser, J. pr. [2] **43**, 86 (1891). — Crépieux, Bull. [3] **6**, 151 (1891). — Nencki, Ber. **26 Ref.**, 587 (1893). — Dzierzgowski, ebenda, 588.

barte Hydroxylgruppen enthalten, zuweilen zu Körpern, die als beizenfärbende Farbstoffe verwendet werden können (vgl. S. 527 Gallacetophenon). Auch gelingt unter Umständen die Einführung eines zweiten Säurerestes, z. B.:

$$(OH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3 + OH\cdot CO\cdot CH_3 = (OH)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)_2 + H_2O.$$

Aus Phenoläthern erhält man die Aether von Oxyketonen[1] meist ausserordentlich glatt, indem man Säurechloride in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lässt (FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction, vgl. S. 97), z. B.:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_5 + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = HCl + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3;$$

zuweilen tritt daneben noch weitere Reaction im folgenden Sinne ein:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_5 + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C\cdot CH_2 + H_2O.$$

Die Aether der Oxyketone sind meist durch grosses Krystallisationsvermögen, sowie zuweilen dadurch ausgezeichnet, dass sie mit concentrirten Mineralsäuren charakteristische Farbenreactionen geben. Einige Glieder dieser Gruppe kommen in der Natur vor (vgl. S. 527 Paeonol), andere wieder entstehen aus natürlich vorkommenden Verbindungen einer anderen Klasse — nämlich den Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette, vgl. S. 432 ff. — durch gewisse Umwandlungen. So erhält man Aether von Oxyketonen, wenn man die Dibromide von Anethol und ähnlichen Verbindungen zunächst der Einwirkung von alkoholischen Alkalien:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3 + NaO\cdot CH_3$$
$$= NaBr + HBr + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CH_3$$

und die so entstehenden Aether darauf der Verseifung, welche sehr leicht schon durch Wasser oder verdünnte Säuren bewirkt wird, aussetzt[2]:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CH_3 + H_2O$$
$$= CH_3\cdot OH + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH):CH\cdot CH_3$$
$$= CH_3\cdot OH + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3.$$

Die durch Addition von salpetriger Säure (vgl. auch Bd. I, S. 873) an Anethol und ähnliche Verbindungen entstehenden Nitrosite[3] (vgl. S. 431):

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3 + N_2O_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\; \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad N\cdot OH \;\; O\cdot NO \end{array}$$

gehen durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Monoxime:

$$2\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\; \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad N\cdot OH \;\; O\cdot NO \end{array} = 2\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}CO\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\; \| \\ \qquad\qquad\quad N\cdot OH \end{array} + N_2O + H_2O,$$

[1] GATTERMANN, Ber. **22**, 1129 (1889). — GATTERMANN, EHRHARDT u. MAISCH, Ber. **23**, 1199 (1890).

[2] WALLACH u. POND, Ber. **28**, 2714 (1895). — HELL, ebenda, 2835. — WALLACH, Chem. Centralbl. **1896 I**, 842.

[3] TÖNNIES, Ber. **20**, 2982 (1887). — ANGELI, Ber. **24**, 3994 (1891); **25**, 1956 (1892); **26 Ref.**, 195 (1893). — ANGELI u. BARTOLOTTI, Ber. **26 Ref.**, 195 (1893). — MALAGNINI, Ber. **27 Ref.**, 795 (1894). — ANGELI u. MALAGNINI, ebenda, 799. — ANGELI u. RIMINI, Ber. **28 Ref.**, 1004 (1895).

durch Kochen mit Alkohol in Dioximhyperoxyde von Alkoxydiketonen über:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \underset{\underset{N\cdot OH}{\parallel}}{C}\text{———}\underset{\underset{O\cdot NO}{|}}{CH}\cdot CH_3 \; - H_2O = \begin{array}{ccc} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ N & & N \\ | & & | \\ O & \text{———} & O \end{array};$$

letztere Verbindungen entstehen auch direct neben den Nitrositen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf jene Propenylverbindungen und liefern bei sehr vorsichtiger Reduction Dioxime, wie:

$$CH_2\!<\!\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>\!C_6H_3\cdot \underset{\underset{N\cdot OH}{\parallel}}{C}\text{———}\underset{\underset{OH\cdot N}{\parallel}}{C}\cdot CH_3,$$

welche durch längeres Erhitzen in raumisomere Modificationen (vgl. Benzildioxime) verwandelt werden können.

Oxyacetophenone $OH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(Aethanoyl-oxy-benzene)*. Orthooxyacetophenon[1] ist durch Spaltung seines Methyläthers erhalten, welch' letzteren man nach folgenden Reactionen gewinnen kann:

$$\underset{\text{Methylsalicylsäureäthylester}}{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5} + CH_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$
$$= C_2H_5\cdot OH + \underset{\text{Methoxybenzoylessigester}}{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5},$$

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$$
$$= C_2H_5\cdot OH + CO_2 + CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3;$$

es bildet ein farbloses Oel, riecht phenolähnlich, siedet bei 213° und ist schwer löslich in Wasser. — Das durch Nitrirung des Acetophenons erhältliche m-Nitroacetophenon kann durch Reduciren und Diazotiren in Metaoxyacetophenon[2] — Nadeln vom Schmelzpunkt 96° — übergeführt werden. — Paraoxyacetophenon[3] kann durch Spaltung seiner Aether, die vermittelst der Friedel-Crafts'schen Reaction (S. 525) leicht darzustellen sind, oder durch Diazotiren des p-Amidoacetophenons (S. 492) gewonnen werden; es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 107° und löst sich reichlich in warmem Wasser.

Die **Dioxyacetophenone** $(OH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ werden gewöhnlich von einander durch Namen unterschieden, welche an die zweiwerthigen Phenole von analoger Stellung der Hydroxylgruppen erinnern, — Acetobrenzcatechin, Resacetophenon und Chinacetophenon.

Das **Acetobrenzcatechin**[4] *(Aethanoyl-1-dioxy-3.4-benzen)* ist durch Reduction seines Chlorderivats $(OH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$ — aus Brenzcatechin und Chloressigsäure durch Wasserabspaltung mittelst Phosphoroxychlorid (S. 524) dargestellt — erhalten

[1] Fittig u. R. Claus, Ann. **269**, 9 (1892). — Tahara, Ber. **25**, 1306 (1892). — Besthorn, Banzhaf u. Jaeglé, Ber. **27**, 3036 (1894).

[2] Biginelli, Ber. **27 Ref.**, 580 (1894). — Besthorn, Banzhaf u. Jaeglé, Ber. **27**, 3042 (1894).

[3] Klingel, Ber. **18**, 2692 (1885). — Gattermann, Ehrhardt u. Maisch, Ber. **23**, 1201, 1205 (1890). — Hartmann u. Gattermann, Ber. **25**, 3533 (1892). — Stockhausen u. Gattermann, ebenda, 3524. — Holleman, Rec. trav. chim. **10**, 215 (1891).

[4] Dzierzgowski, Ber. **26 Ref.**, 589 (1893); **27**, 1989 (1894).

und schmilzt bei 116°. Ein Methyläther desselben — das **Acetovanillon**[1] $(CH_3 \cdot O)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *(Aethanoyl-1-oxy-4-methoxy-3-benzen)*, das dem Vanillin entsprechende Methylketon — entsteht merkwürdiger Weise bei der Oxydation des Aceteugenols $(CH_3 \cdot O)(C_2H_3O \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ in kleiner Menge; es besitzt einen nur schwachen, wenig charakteristischen Geruch. Ebenso merkwürdig ist die Bildung seines Methylenäthers — des **Acetopiperons**[2] $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ — durch Oxydation des Protocotoïns (s. dort) $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(OH)$.

Resacetophenon[3] *(Aethanoyl-1-dioxy-2.4-benzen)* entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Eisessig und Chlorzink, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in farblosen Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. Als Methyläther des Resacetophenons $(CH_3 \cdot O)(OH)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *(Aethanoyl-1-oxy-2-methoxy-4-benzen)* ist von NAGAI das **Paeonol**[4] erkannt, welches aus einer in Japan und China vielfach verwandten Drogue, der Wurzelrinde von Paeonia Moutan, erhalten wird; Paeonol krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 50°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, riecht aromatisch und löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Farbenveränderung auf; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zerfällt es in Methyljodid und Resacetophenon; aus Resacetophenon kann es durch Methylirung andererseits synthetisch erhalten werden; bei der Oxydation seines Acetylderivats liefert es p-Methoxysalicylsäure $(CH_3 \cdot O)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$ (4 : 2 : 1).

Chinacetophenon[5,6] *(Aethanoyl-1-dioxy-2.5-benzen)* entsteht durch Erhitzen von Hydrochinon mit Eisessig und Chlorzink auf 140—145° und schmilzt bei 202°.

Ueber Bildung von Dioxyketonen aus Chinonen und Aldehyden im Sonnenlicht vgl. S. 442.

Ein Trioxyacetophenon $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ist das **Gallacetophenon**[6,7] *(Aethanoyl-1-trioxy-2.3.4-benzen)*, welches durch Erhitzen von Pyrogallol mit Eisessig und Chlorzink gewonnen wird, farblose Blättchen bildet und bei 168° schmilzt; in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst, giebt es mit Spuren von Salpetersäure

[1] TIEMANN, Ber. **24**, 2855 (1891). — NEITZEL, ebenda, 2863. — OTTO, ebenda, 2869. — GOLDSCHMIDT u. HEMMELMAYR, Monatsh. **15**, 338 (1894).

[2] CIAMICIAN u. SILBER, Ber. **25**, 1127 (1892).

[3] NENCKI u. SIEBER, J. pr. [2] **23**, 147, 537 (1881). — v. PECHMANN u. DUISBERG, Ber. **16**, 2123 (1883). — GATTERMANN, EHRHARDT u. MAISCH, Ber. **23**, 1207 (1890). — CRÉPIEUX, Bull. [3] **6**, 153, 160 (1891). — TAHARA, Ber. **25**, 1292 (1892). — NENCKI, Ber. **27**, 2732 (1894). — WECHSLER, Monatsh. **15**, 239 (1894). — GREGOR, Monatsh. **15**, 437 (1894); **16**, 619 (1895). — A. G. PERKIN, Journ. Soc. **67**, 996 (1895). — v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. **28**, 2305 (1895). — CLAUS u. HUTH, J. pr. [2] **53**, 38 (1896). — FRIEDLÄNDER u. RÜDT, Ber. **29**, 1754 (1896). — KESSELKAUL u. v. KOSTANECKI, ebenda, 1887. — SEGALLE, Monatsh. **17**, 314 (1896).

[4] WILL, Ber. **19**, 1776 (1886). — TAHARA, Ber. **24**, 2459 (1891). — NAGAI, Ber. **24**, 2847 (1891); **25**, 1284 (1892). — TIEMANN u. OTTO, Ber. **24**, 2854 (1891). — FRIEDLÄNDER u. RÜDT, Ber. **29**, 1755 (1896).

[5] NENCKI u. W. SCHMIDT, J. pr. [2] **23**, 546 (1881). — NAGAI, Ber. **25**, 1303 (1892). — CLAUS u. HUTH, J. pr. [2] **53**, 41 (1896).

[6] A. G. PERKIN, Journ. Soc. **67**, 997 (1895).

[7] NENCKI u. SIEBER, J. pr. [2] **23**, 151, 538 (1881). — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-Pat. Nr. 50238 (1889), vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschr. etc. II, S. 484. — CRÉPIEUX, Bull. [3] **6**, 157 (1891). — v. GOEDIKE, Ber. **26**, 3046 (1893). — NENCKI, Ber. **26**, 2736, 2737 (1894).

eine schön violette Färbung. Auf Thonerdebeize erzeugt es eine hübsche, sehr beständige Gelbfärbung, auf Chrombeize eine olivgrüne Färbung; es wird daher technisch gewonnen und unter der Bezeichnung „Alizaringelb C" als Farbstoff in den Handel gebracht; wegen der Licht- und Wasch-Echtheit seines Thonerdelacks dient es als Ersatz des unechten Kreuzbeerengelbs.

III. Aldehydalkohole und Ketonalkohole.

Nitroderivate des Phenylmilchsäurealdehyds[1] $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ entstehen durch Condensation der Nitrobenzaldehyde (vgl. S. 485) mit Acetaldehyd in Gegenwart von schwachem Alkali:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CHO = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO;$$

man erhält nach dieser Reaction zunächst krystallisirte Körper, welche lockere Verbindungen der Nitrophenylmilchsäurealdehyde mit Acetaldehyd von der Zusammensetzung $C_9H_9NO_4 + C_2H_4O$ darstellen, während die von Acetaldehyd befreiten Verbindungen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten; die Orthoverbindung giebt mit wässerigen Alkalien Indigo (vgl. S. 485—486).

Ein den Zuckerarten analog constituirter aromatischer Aldehydalkohol — die **Phenyltetrose**[2] $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ — ist vom Zimmtaldehyd (S. 487) aus unter Vermittelung folgender Zwischenstufen dargestellt:

$$C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CHO \xrightarrow{\text{(Anlagerung von HCN)}} C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CH(OH)\cdot CN \xrightarrow{\text{(Addition von Br)}} C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CN \xrightarrow{\text{(Verseifung)}} C_6H_5\cdot \underset{\lfloor______ O ______\rfloor}{CH\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CO}$$

$$\xrightarrow{\text{(Kochen mit Barytwasser)}} C_6H_5\cdot \underset{\lfloor______ O ______\rfloor}{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO} \xrightarrow{\text{(Reduction, vgl. Bd. I, S. 768)}} C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO .$$

Dieser „aromatische Zucker" wurde als farbloser Syrup erhalten, der in Wasser leicht löslich ist und Fehling'sche Lösung beim Kochen ziemlich stark reducirt.

Benzoylcarbinol[3] $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2(OH)$ (ω-Oxyacetophenon, *Aethanoloylbenzen*) ist der denkbar einfachste aromatische Ketonalkohol. Man erhält ihn aus

---

[1] Baeyer u. Drewsen, Ber. **16**, 2205 (1883). — Göhring, Ber. **18**, 371, 719 (1885).

[2] E. Fischer u. Stewart, Ber. **25**, 2555 (1892).

[3] Graebe, Ber. **4**, 34 (1871). — Hunnius, Ber. **10**, 2010 (1877). — Zincke, Ann. **216**, 306 (1882). — Plöchl u. Blümlein, Ber. **16**, 1290 (1883). — V. Meyer u. Nägeli, Ber. **16**, 1623 (1883). — E. Fischer, Ber. **20**, 822 (1887); **28**, 1161 (1895). — Laubmann, Ann. **243**, 244 (1887). — O. Fischer u. Busch, Ber. **24**, 2680 (1891). — Fritz, Ber. **28**, 3028 (1895). — Hantzsch u. Wild, Ann. **289**, 294 (1896).

Phenylglykol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ durch Oxydation mit Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·36—1·37) in guter Ausbeute; auch kann er aus seinem Essigester, der aus Phenacylchlorid bezw. -bromid (vgl. S. 491) durch Umsetzung mit essigsaurem Kali entsteht, durch Erhitzen mit Wasser und Bariumcarbonat gewonnen werden. Er bildet grosse, farblose, glänzende Krystalle, schmilzt wasserfrei bei 86—87°, giebt mit saurem Alkalisulfit eine krystallisirende Verbindung, wirkt stark reducirend und spaltet sehr leicht — z. B. beim Erhitzen mit Alkalien — Benzaldehyd ab; bei der Oxydation mit Kupfersulfat in Gegenwart von Natronhydrat liefert er neben Benzoësäure und Benzoylameisensäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ als Hauptprodukt Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, welch' letztere vermuthlich durch Umwandlung zunächst gebildeten Benzoylformaldehyds $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$ (vgl. S. 496) entsteht. Mit Phenylhydrazin combinirt er sich zunächst zu dem bei 112° schmelzenden Hydrazon $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2(OH)$, welches dann bei weiterer Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin in das Osazon des Benzoylformaldehyds $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ — Schmelzpunkt 152° — übergeht (vgl. Bd. I, S. 872).

Eine Verbindung, die gleichzeitig zu den Oxyketonen und Ketonalkoholen gehört, ist das **Fisetol**[1] $(OH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2(OH)$ (ω-Oxy-resacetophenon, *Aethanoloyl-1-dioxy-2.4-benzen*), dessen Alkylderivate, wie

$$C_2H_5 \cdot O - \langle C_6H_3 \rangle - CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5, \quad (OH)$$

bei der Spaltung von Alkylderivaten des Fisetins — eines im Fisetholz vorkommenden, natürlichen Farbstoffs — mit alkoholischen Alkalien entstehen.

Zweiunddreissigstes Kapitel.

Einbasische Kerncarbonsäuren.

(Benzoësäure, ihre Homologen, Derivate und Substitutionsprodukte.)

Die ausserordentlich grosse und sehr ausführlich untersuchte Klasse der vom Benzol sich ableitenden Carbonsäuren sei in die folgenden Gruppen eingetheilt:

1) Die einbasischen Carbonsäuren, deren Carboxylgruppe im Benzolkern gebunden ist, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CO_2H; \quad CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H; \quad (C_2H_5)(CH_3)C_6H_3 \cdot CO_2H \text{ etc.}$$

2) Die mehrbasischen Carbonsäuren, deren Carboxylgruppen sämmtlich im Kern gebunden sind, z. B.:

$$C_6H_4(CO_2H)_2; \quad CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2; \quad C_6H_2(CO_2H)_4 \text{ etc.}$$

[1] Herzig, Monatsh. **12**, 177 (1891); **14**, 39 (1893). — v. Kostanecki u. Tambor, Ber. **28**, 2302 (1895).

3) Carbonsäuren, deren Carboxylgruppen sämmtlich oder theilweise in Seitenketten gebunden sind, und zwar

a) in gesättigten Seitenketten, z. B.:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot CO_2H}_{CO_2H}$; $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ etc.

b) in ungesättigten Seitenketten:

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$; $C_6H_4\langle{}^{CH:CH \cdot CO_2H}_{CO_2H}$ etc.

4) Phenolcarbonsäuren, z. B.:

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; $(OH)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$; $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ etc.

5) Alkoholsäuren, z. B.:

$C_6H_4\langle{}^{CH_2(OH)}_{CO_2H}$; $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ etc.

6) Aldehyd- und Ketonsäuren, z. B.:

$C_6H_4\langle{}^{CHO}_{CO_2H}$; $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$; $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ etc.

Die erste dieser Gruppen umfasst die denkbar einfachste aromatische Säure:

$$C_6H_5 \cdot CO_2H$$

— die sogenannte „Benzoësäure“ (vgl. S. 536 ff.) — und ihre Homologen. Diese Reihe der einbasischen Kerncarbonsäuren sei in diesem Kapitel geschildert.

I. Bildungsweisen.

Bei den wichtigeren Bildungsweisen der einwerthigen aromatischen Säuren lassen sich die folgenden drei Hauptfälle unterscheiden:

A. Die Carboxylgruppe $\cdot CO \cdot OH$ wird — als solche oder zunächst in Form der Säurechloridgruppe $\cdot CO \cdot Cl$, Säureamidgruppe $\cdot CO \cdot NH_2$ etc. — direct an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns eingeführt.

B. Die Carboxylgruppe wird — als solche oder zunächst in Form der Nitrilgruppe $\cdot CN$ — an Stelle von Substituenten in den Benzolkern eingeführt.

C. Die Carboxylgruppe wird durch Oxydation bezw. andersartigen Abbau aus Kohlenstoffseitenketten des Benzolkerns erzeugt.

A. Directe Einführung der Carboxylgruppe an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns.

Die hierher gehörigen Bildungsweisen beruhen hauptsächlich auf der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids (FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction, vgl. S. 97).

Durch Einwirkung von Phosgen auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid[1] erhält man Säurechloride, — z. B.:

$$(CH_3)_2C_6H_4 + Cl\cdot CO\cdot Cl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot Cl + HCl$$ —,

die durch Einwirkung von Wasser dann in die Säurehydrate übergeführt werden können. Dieser Process liefert indess meist unbefriedigende Ausbeuten, da die Reaction leicht weitergeht und unter Austausch des zweiten Phosgenchloratoms zur Bildung von Ketonen führt, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot Cl + C_6H_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 + HCl.$$

In sehr guter Ausbeute dagegen erhält man nach GATTERMANN die Säureamide durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid (Bd. I, S. 1058) auf die Kohlenwasserstoffe in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[2]; die Reaction — z. B.:

$$CH_3\cdot C_6H_5 + Cl\cdot CO\cdot NH_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2 + HCl$$ —

verläuft namentlich bei den Homologen des Benzols günstig; das Vorhandensein von Seitenketten erleichtert also den Eintritt der Carbamidgruppe (vgl. S. 116, 149).

Bei dieser Reaction können jedoch — namentlich bei Anwendung von grösseren Mengen Aluminiumchlorid — Verschiebungen der Seitenketten eintreten (vgl. auch S. 97); es entsteht z. B. aus Durol ausser dem normalen Produkt auch das Carbonsäureamid des Prehnitols und Isodurols; durch Anwendung geringer Mengen Aluminiumchlorid kann man solche Umlagerungen[3] vermeiden. Will man die Reaction zur Gewinnung kleinerer Mengen benutzen, so braucht man nicht von fertigem Carbaminsäurechlorid — aus Phosgen und Salmiak darstellbar — auszugehen, sondern kann mit Vortheil auf die Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von Aluminiumchlorid gleichzeitig Salzsäuregas und Cyansäuredampf einwirken lassen[4] ($HCl + CO\cdot NH = Cl\cdot CO\cdot NH_2$); zur Bereitung dieses Gasgemisches verfährt man zweckmässig derart, dass man Cyanursäure in einem schwer schmelzbaren Glasrohre unter Ueberleiten von Salzsäuregas erhitzt[3].

Die Carbonsäureamide, welche man nach dieser Reaction zunächst erhält, lassen sich in der Regel durch Kochen mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien zu den Säuren verseifen. Bequemer[3] aber bewirkt man meistens die Verseifung durch Auflösen in heisser verdünnter Schwefelsäure und Zusatz einer 10procentigen Natrium-

[1] ADOR u. FR. MEIER, Ber. **12**, 1968 (1879). — O. JACOBSEN, Ber. **22**, 1220, 1223 (1889).

[2] GATTERMANN u. G. SCHMIDT, Ann. **244**, 47 (1887).

[3] Privatmittheilung von L. GATTERMANN.

[4] GATTERMANN u. ROSSOLYMO, Ber. **23**, 1190 (1890).

nitritlösung in mässigem Ueberschuss zur heissen Lösung (Modification der BOUVEAULT'schen Methode, vgl. S. 533—534).

In analoger Weise erhält man aus Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid phenylirte Säureamide durch Einwirkung von Phenylisocyanat[1] (S. 194):

$$C_6H_5 \cdot N:CO + HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot Cl,$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl,$$

diphenylirte Säureamide durch Einwirkung von Diphenylcarbaminsäurechlorid[2] $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$ (S. 199).

B. Einführung der Carboxylgruppe an Stelle von anderen Kernsubstituenten.

Von Halogenderivaten aus kann man zu Carbonsäuren gelangen, indem man Kohlensäure in Gegenwart von Natrium einwirken lässt[3] (KEKULÉ):

$$C_6H_5 \cdot Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5 \cdot CO \cdot ONa + NaBr.$$

Carbonsäureester werden in mässiger Ausbeute nach der WURTZ'schen Synthese[4] gewonnen, welche die Einwirkung von Natrium auf das Gemisch eines aromatischen Halogenderivats mit Chlorkohlensäureester benutzt:

$$C_6H_5Br + Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + 2Na = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Diese Reactionen — theoretisch von grossem Interesse und für Entscheidung von Constitutionsfragen zuweilen von Bedeutung — eignen sich indess zur präparativen Darstellung nicht.

Von Sulfosäuren aus gelangt man direct zu Carbonsäuren durch Schmelzen ihrer Alkalisalze mit Natriumformiat[5]:

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + H \cdot CO_2Na = C_6H_5 \cdot CO_2Na + NaHSO_3.$$

Für präparative Zwecke ist es indessen meist vortheilhafter, zunächst durch Schmelzen mit Cyankalium[6] oder entwässertem Ferrocyankalium[7] das Nitril der Säure darzustellen und dieses dann zu verseifen:

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KCN = C_6H_5 \cdot CN + K_2SO_3,$$
$$C_6H_5 \cdot CN + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot OH + NH_3.$$

---

[1] LEUCKART, Ber. **18**, 873 (1885). J. pr. [2] **41**, 301 (1890).

[2] LELLMANN u. BONHÖFFER, Ber. **19**, 3231 (1886). — Vgl. auch LELLMANN u. BENZ, Ber. **24**, 2113 (1891).

[3] KEKULÉ, Ann. **137**, 178 (1866). — R. MEYER, J. pr. [2] **34**, 94 (1886).

[4] WURTZ, Ann. Suppl. **7**, 125 (1860). — Vgl. ELBS, Synthet. Darstellungsmethoden d. Kohlenstoff-Verbindgn. (Leipzig 1891), Bd. II, S. 74.

[5] V. MEYER, Ann. **156**, 272 (1870).

[6] MERZ, Ztschr. Chem. **1868**, 33. — Vgl. ELBS, Synthet. Methoden, Bd. I, S. 141.

[7] WITT, Ber. **6**, 448 (1873).

Die Nitrile vermitteln überhaupt bei einer grösseren Zahl von Reactionen den Uebergang zu den aromatischen Carbonsäuren.

So gelangt man von den **Phenolen** zu den Nitrilen, indem man ihre Phosphorsäureester mit Cyankalium oder Ferrocyankalium erhitzt und destillirt[1] (vgl. S. 365).

Von den **Aminen** bezw. ihren Derivaten führen mehrere Reactionen zu den Nitrilen. So gehen die aus den Aminen leicht erhältlichen Isonitrile (vgl. S. 194) durch Erhitzen theilweise in Nitrile über[2]:

$$C_6H_5—N{=}C\langle \quad \longrightarrow \quad C_6H_5—C{\equiv}N.$$

Auf dieser Umwandlungsfähigkeit der Isonitrile in Nitrile beruht ferner die Bildung der Nitrile durch Entschwefeln der Senföle (vgl. S. 196) beim Erhitzen mit Kupferpulver[3]:

$$C_6H_5·N:CS - S = C_6H_5·N:C\langle = C_6H_5—C{\equiv}N,$$

und durch Erhitzen von Formylderivaten der Amine (vgl. S. 187) für sich oder mit Zinkstaub[4]:

$$C_6H_5·NH·CHO + Zn = ZnO + H_2 + C_6H_5·NC$$
$$= ZnO + H_2 + C_6H_5·CN.$$

Praktisch von weitaus grösserer Bedeutung aber ist der Austausch der Amidgruppe gegen die Cyangruppe vermittelst der SANDMEYER'schen Diazoreaction (S. 293); diese Reaction ist in neuerer Zeit für die Gewinnung von aromatischen Carbonsäuren fast die wichtigste Methode geworden.

Die Verseifung der Nitrile zu den Carbonsäuren kann in der Regel durch Erhitzen mit alkoholischem Alkali oder mit Säuren — häufig sehr bequem mit schwach verdünnter Schwefelsäure — bewirkt werden.

Beispiel: Zur Darstellung von p-Toluylsäure $CH_3·C_6H_4·CO_2H$ aus p-Tolunitril (vgl. S. 293—294) erhitzt man 1 Thl. Tolunitril mit einer Mischung aus 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser so lange auf einem Sandbade, bis sich im Kühlrohr Krystalle von Toluylsäure zeigen. Man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt die krystallinisch ausgeschiedene Säure ab, wäscht sie aus und reinigt sie eventuell noch durch Krystallisation aus wässerigem Alkohol.

Sehr zweckmässig ist für die Verseifung der Nitrile das Verfahren von BOUVEAULT[5]. Man verwandelt dabei das Nitril zuerst in das Amid

[1] HEIM, Ber. **16**, 1771 (1883).
[2] WEITH, Ber. **6**, 213 (1873). — Vgl. ELBS, Synthet. Methoden, Bd. I, S. 148.
[3] WEITH, Ber. **6**, 212 (1873).
[4] A. W. HOFMANN, Ann. **142**, 121 (1866). — GASIOROWSKI u. MERZ, Ber. **17**, 73 (1884); **18**, 1001 (1885).
[5] Bull. [3] **9**, 368 (1893). — Vgl. ferner SUDBOROUGH, Journ. Soc. **67**, 601 (1895).

(z. B. $C_6H_5\cdot CN$ in $C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2$), indem man es mit dem 25—30fachen Gewicht 90procentiger Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120—130° erwärmt, und lässt darauf zu der erkalteten Lösung des Amids in starker Schwefelsäure eine möglichst concentrirte wässerige Lösung von Natriumnitrit in der genau nach der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + HNO_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot OH + N_2 + H_2O$$

berechneten Menge zutropfen. Während des Nitritzusatzes hält man die Temperatur auf 20—30°, lässt die Nitritlösung unter die Oberfläche der schwefelsauren Lösung eintreten und rührt heftig; nach beendigtem Nitritzusatz erhitzt man langsam auf dem Wasserbade, wobei obige Reaction unter heftiger Stickstoffentwicklung erfolgt. Darauf giesst man in kaltes Wasser und reinigt die abgeschiedene Säure durch Auflösen in Sodalösung und Wiederfällen mit Salzsäure.

C. Bildung der Carboxylgruppe durch Umwandlung von Kohlenstoffseitenketten.

Hier ist zunächst die Oxydation der Benzolhomologen zu nennen, durch welche die als Seitenketten in den Benzolkern eingefügten Alkylreste in Carboxylgruppen übergeführt werden können. Dieser Vorgang[1] wurde schon S. 106—107 eingehender besprochen; er liefert für manche aromatische Carbonsäuren eine praktische Darstellungsmethode[2].

Für die Darstellung von Monocarbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen mit mehreren Seitenketten — z. B. der Mesitylensäure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ aus Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ — bedient man sich gewöhnlich der verdünnten Salpetersäure (1 Vol. concentrirte Säure und 3—4 Vol. Wasser) als Oxydationsmittel; man kocht das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Salpetersäure entweder am Rückflusskühler oder erhitzt es im Rohr. Als Nebenprodukte bilden sich dabei Nitrosäuren, welche man fortschafft, indem man sie durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in die säurelöslichen Amidosäuren verwandelt.

Auch im thierischen Organismus findet eine Oxydation von Benzolhomologen zu Monocarbonsäuren statt[3]; so wird Toluol zu Benzoësäure, Xylol zu Toluylsäure, Cymol $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ zu Cuminsäure $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ oxydirt.

Ebenso ist schon früher die Bildung von Carbonsäuren durch **Oxydation der fett-aromatischen Ketone** mit Kaliumpermanganat — unter intermediärer Bildung der α-Ketonsäuren — erwähnt (S. 490). Da die fett-aromatischen Ketone durch die FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction so leicht darstellbar sind (S. 488—489), so wird dieser Vorgang häufig zur Darstellung aromatischer Carbonsäuren benutzt.

---

[1] Vgl. auch in LELLMANN's Principien der organischen Synthese (Berlin 1887) S. 194 ff.

[2] Vgl. z. B.: NEF, Ann. **237**, 6 (1886). — JANNASCH u. WEILER, Ber. **27**, 3443 (1894).

[3] NENCKI u. ZIEGLER, Ber. **5**, 749 (1872). — O. JACOBSEN, Ber. **12**, 1512 (1879).

Auf einem Abbau der fett-aromatischen Ketone beruht wohl auch die Bildung von Carbonsäuren beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischen Säurehydraten unter Zusatz von Chlorzink und Phosphoroxychlorid[1], die durch Gleichungen folgender Art erklärt werden kann:

$$CH_3\cdot C_6H_5 + OH\cdot CO\cdot CH_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O,$$

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 + POCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OPCl_2 + CH_3Cl,$$

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OPCl_2 + 3H_2O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH + H_3PO_3 + 2HCl.$$

Man erhält bei der Reaction gleichzeitig das Keton und die Säure.

Selbstverständlich können die aromatischen Säuren auch aus den entsprechenden Alkoholen und Aldehyden durch Oxydation gebildet werden:

$$C_6H_5\cdot CH_2(OH) \longrightarrow C_6H_5\cdot CHO \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot OH.$$

Auch sei daran erinnert, dass die Aldehyde durch Vermittelung der Aldoxime in die Nitrile verwandelt werden können (vgl. S. 505):

$$C_6H_5\cdot CHO \longrightarrow C_6H_5\cdot CH:N\cdot OH \longrightarrow C_6H_5\cdot C:N.$$

II. Allgemeine Charakteristik.

Die einwerthigen aromatischen Carbonsäuren sind sämmtlich feste, meist gut krystallisirbare Körper; die niedrigeren Glieder der Reihe sind unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar. In heissem Wasser sind sie in der Regel beträchtlich löslich; in kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig. Mit Wasserdämpfen sind sie flüchtig.

In ihrer Eigenschaft als Säuren röthen sie Lakmus und zersetzen Carbonate. Zur Beurtheilung ihres Aciditätsgrades seien hier die Dissociations-Constanten[2] (vgl. Bd. I, S. 640) für die Benzoësäure $C_6H_5\cdot CO_2H$ und die drei isomeren Toluylsäuren $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ mitgetheilt:

Benzoësäure	K = 0·00600
Ortho-Toluylsäure	„ = 0·01200
Meta- „	„ = 0·00514
Para- „	„ = 0·00515.

Man ersieht, dass die Benzoësäure hiernach erheblich stärker als die Essigsäure (K = 0·0018, vgl. Bd. I, S. 311) ist, dass sich demnach die Phenylgruppe auch in ihrem Einfluss auf die Carboxylgruppe elektronegativer als die Methylgruppe zeigt (vgl. S. 43). Sehr auffallend erscheint aber der Umstand, dass eine in die Orthostellung zur Carboxylgruppe eintretende Methylgruppe die Constante der Benzoësäure auf den doppelten Werth steigen lässt.

---

[1] Frey u. Horowitz, J. pr. [2] 43, 113 (1891).

[2] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. 3, 246, 269 (1889). — Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. 5, 397 (1890).

Die Alkalisalze der Säuren sind leicht löslich in Wasser; daher lösen sich die freien Säuren in wässerigen Alkalien oder Alkalicarbonaten leicht auf und werden durch Mineralsäuren aus diesen Lösungen als krystallinische Niederschläge wieder ausgefällt.

Glüht man die Calciumsalze der Säuren mit überschüssigem Kalk oder Natronkalk, so wird die Carboxylgruppe abgespalten, und man erhält die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Benzolkohlenwasserstoffe (vgl. S. 99).

Die Carboxylgruppe kann bei den aromatischen Säuren, wie bei den aliphatischen Säuren, natürlich der Angriffspunkt für mannigfaltige Umwandlungen — Bildung von Estern, Chloriden, Amiden etc.: $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ etc. — werden; die so entstehenden Derivate sind für das Beispiel der Benzoësäure im Abschnitt IV dieses Kapitels (S. 542 ff.) geschildert. An keiner anderen organischen Säure sind die Umformungen der Carboxylgruppe so eingehend studirt, wie an der Benzoësäure.

Andererseits können in den Benzolkern Substituenten eingeführt werden, wodurch Verbindungen, wie:

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \qquad (NO_2)_2C_6H_3 \cdot CO_2H \qquad (SO_3H)C_6H_4 \cdot CO_2H,$$

entstehen. Die hierher gehörigen Verbindungen sind — gleichfalls am Beispiel der Benzoësäure — im Abschnitt V dieses Kapitels (S. 565 ff.) besprochen.

Als besonders bemerkenswerth muss noch hervorgehoben werden, dass im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Gruppen von Benzolderivaten die Carbonsäuren die Fähigkeit besitzen, an ihren Benzolkern direct Wasserstoff anlagern zu lassen und so in „hydroaromatische" Säuren überzugehen. So wird Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd zu Tetrahydrobenzoësäure $C_6H_9 \cdot CO_2H$, in kochender amylalkoholischer Lösung durch Natrium bis zur Hexahydrobenzoësäure $C_6H_{11} \cdot CO_2H$ reducirt[1]. Noch leichter erfolgt die Hydrirung bei mehrbasischen Säuren, wie Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ und Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$, an welchen sie besonders eingehend und erfolgreich von Baeyer studirt wurde (vgl. S. 56). Die Produkte der Hydrirung sind — als hydroaromatische Verbindungen — erst in Gruppe C des zweiten Buches zu besprechen (vgl. S. 14).

III. Einzelne Glieder.

Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ *(Benzencarbonsäure)* — die einfachste aromatische Säure — ist schon zu Beginn des 17. Jahrhunderts als

[1] Vgl.: Aschan, Ann. **271**, 231 (1892). — Markownikow, Ber. **25**, 3355 (1892). J. pr. [2] **49**, 64 (1894).

Sublimationsprodukt des Benzoëharzes beobachtet. Ihre Zusammensetzung wurde 1832 von LIEBIG und WÖHLER festgestellt.

Aus dem Benzoëharz[1] kann man sie entweder durch directe Sublimation gewinnen oder in grösserer Ausbeute, indem man sie zunächst durch Kochen des Harzes mit Kalk und Wasser oder besser mit Natronlauge als Calcium- bezw. Natrium-Salz extrahirt. Sie findet sich im Benzoëharz hauptsächlich in Form von Estern, an Harzalkohole gebunden; von den einzelnen Varietäten des Benzoëharzes ist namentlich die Siambenzoë und Palembangbenzoë zur Darstellung der „Harzbenzoësäure" geeignet, während Sumatrabenzoë hauptsächlich aus Estern der Zimmtsäure besteht. Auch in manchen anderen Vegetabilien — so im Perubalsam, Tolubalsam, in den Preisselbeeren[2] — hat man Benzoësäure nachgewiesen.

Eine weitere natürliche Quelle zur Gewinnung der Benzoësäure entdeckte man Ende des vorigen Jahrhunderts in dem der Fäulniss überlassenen Harn der Pflanzenfresser. Die „Harnbenzoësäure" verdankt ihre Entstehung der Spaltung, welche die im Harn ursprünglich vorkommende Hippursäure (vgl. S. 555) bei der Fäulniss erleidet:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot OH + NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH.$$

Man ging in früherer Zeit vielfach zur Darstellung der Benzoësäure von gefaultem Pferdeharn oder Rinderharn aus.

Zur Zeit indess gewinnt man technisch „Benzoësäure aus Toluol" durch Vermittelung der in der Seitenkette substituirten Chlorderivate des Toluols[3]. Schon S. 481 wurde erwähnt, dass Benzoësäure als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Benzaldehyds abfällt, da das technische Benzalchlorid durch Benzotrichlorid verunreinigt ist, und letzteres beim Erhitzen mit Kalkmilch Benzoësäure liefert:

$$C_6H_5\cdot CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot OH + 3HCl.$$

Die aus Toluol gewonnene Säure ist fast stets durch Chlorsubstitutionsprodukte der Benzoësäure verunreinigt, da bei der Chlorirung des Toluols sich eine theilweise Chlorirung im Kern unter Bildung von Verbindungen, wie $Cl\cdot C_6H_4\cdot CCl_3$, kaum vermeiden lässt, die nun bei der Zersetzung mit Kalkmilch nur das Chlor der Seitenkette austreten lassen (vgl. S. 113—114):

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot CCl_3 + 2H_2O = Cl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH + 3HCl.$$

[1] Neuere Untersuchungen darüber vgl. bei LÜDY, Arch. f. Pharm. **231**, 43, 461, 500 (1893).

[2] LÖW, J. pr. [2] **19**, 312 (1879).

[3] LUNGE u. PETRI, Ber. **10**, 1275 (1877). — E. JACOBSEN, Jb. **1881**, 1272. — P. SCHULTZE, Ber. **28 Ref.**, 879 (1895).

Benzoësäure bildet farblose, biegsame, atlasglänzende Nadeln oder Schuppen, schmilzt[1] bei 121—122°, siedet[2] bei 250°, beginnt aber schon bei viel niedrigerer Temperatur zu sublimiren und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In reinem, krystallisirten Zustand ist sie nahezu geruchlos[3], während der Harzbenzoësäure und Harnbenzoësäure eigenartige Gerüche anhaften, die von Verunreinigungen, welche der Darstellung entstammen, herrühren. Die Dämpfe der Benzoësäure reizen zum Husten. Benzoësäure löst sich[4] in 640 Thln. Wasser von 0°, reichlich in siedendem Wasser.

Man verwendet die Benzoësäure als Arzneimittel; hierfür soll aber nur die direct durch Sublimation aus Siambenzoëharz gewonnene Benzoësäure benutzt werden, welcher noch kleine Mengen gewisser charakteristischer, angenehm aromatisch riechender Beimengungen[5] anhaften. Auch für die Farbenindustrie besitzt die Benzoësäure Bedeutung; geringe Mengen werden als Hülfsmittel für die Darstellung des Anilinblaues (s. dort) verbraucht; ausgedehnte Anwendung findet Benzoësäure zur Darstellung von Anthragallol (s. dort); die hierfür benutzte Säure wird aus Toluol dargestellt (s. S. 537). Im Laboratorium benutzt man sehr häufig Benzoësäure oder ihre Derivate als Ausgangsmaterialien und bedient sich hierbei gleichfalls des aus Toluol gewonnenen Präparats.

Die Salze[6] der Benzoësäure werden „Benzoate" genannt; die Benzoate der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht oder ziemlich leicht löslich: ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid einen voluminösen röthlichgelben Niederschlag des Ferribenzoats.

Eine Anzahl von **Methylhomologen** der Benzoësäure ist in der Tabelle Nr. 60 auf S. 539 zusammengestellt. In der Nomenclatur derselben ist man bisher sehr inconsequent gewesen. Man wählte häufig Namen, welche an den Namen des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoffs anklingen, der durch Carboxylabspaltung aus der betreffenden Säure entstehen würde, z. B.:

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$
Toluylsäuren	Xylylsäuren;

andererseits aber bezeichnete man namentlich solche Monocarbonsäuren, die durch Oxydation aus einem Kohlenwasserstoff mit mehreren Methylgruppen erhalten waren, mit Namen, welche die Beziehung zu diesem gleich kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoff angeben, z. B.:

$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$	$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$.
Mesitylensäure	Durylsäure

[1] Vgl. Reissert, Ber. **23**, 2244 (1890).
[2] Kopp, Ann. **94**, 303 (1855).
[3] Vgl. dazu Passy, Compt. rend. **118**, 481 (1894).
[4] Ost, J. pr. [2] **17**, 232 (1878). — Bourgoin, Ann. ch. [5] **15**, 168 (1878). Bull. **29**, 245 (1878).
[5] Vgl. Archiv f. Pharm. **231**, 507 (1893).
[6] Vgl. Sestini, Bull. **13**, 488 (1870).

Tabelle Nr. 60.

Formel	Gebräuchliche Bezeichnung	Rationelle Bezeichnung	Stellung der		Schmelzpunkt	
			Methyl-Gruppen	Carboxyl-Gruppe	der freien Säure	des Amids
$C_6H_5 \cdot CO_2H$	Benzoësäure [1—25.28.48—50.95.102]	*Benzencarbonsäure*	—	1	121°	130°
$C_7H_7 \cdot CO_2H$	Ortho-Toluylsäure [26—36.98.101.103]	*Methylbenzencarbonsäure*	1	2	105°	139°
„	Meta- „ [28.37—43]	„	1	3	111°	—
„	Para- „ [32—34.44—61.67.97]	„	1	4	179°	158°
$C_8H_9 \cdot CO_2H$	Hemellithylsäure [62]	*Dimethylbenzencarbonsäure*	1.2	3	144°	—
„	Orthoxylylsäure [26.55.56.63—67.75]	„	1.2	4	166°	131°
„	Benachbarte Metaxylylsäure [64]	„	1.3	2	98°	—
„	Unsymm. Metaxylylsäure [26.48.55.56.61.63.65—70.96]	„	1.3	4	126°	179°
„	Mesitylensäure [71—73]	„	1.3	5	166°	133°
„	Paraxylsäure [55.56.65.67.74.76]	„	1.4	2	132°	186°
$C_9H_{11} \cdot CO_2H$	Prehnitylsäure [77.78.99]	*Trimethylbenzencarbonsäure*	1.2.3	4	168°	—
„	α-Isodurylsäure [78—81]	„	1.2.3	5	215°	—
„	Durylsäure [55.82—86]	„	1.2.4	5	149°	200°
„	γ-Isodurylsäure [79—81]	„	1.2.4	6	127°	—
„	Mesitylencarbonsäure [67.78.80—82.87.99]	„	1.3.5	2	152°	—
$C_{10}H_{13} \cdot CO_2H$	Prehnitolcarbonsäure [88—90]	*Tetramethylbenzencarbonsäure*	1.2.3.4	5	165°	—
„	Isodurolcarbonsäure [90.91.100]	„	1.2.3.5	4	161°	—
„	Durolcarbonsäure [55.90—94]	„	1.2.4.5	3	179°	172°
$C_{11}H_{15} \cdot CO_2H$	Pentamethylbenzoësäure [91.92]	*Pentamethylbenzencarbonsäure*	1.2.3.4.5	6	210·5°	206°

Es liegt kein Anlass vor, einzelne Säuren aus dieser Reihe besonders hervorzuheben. Am leichtesten zugänglich sind die Ortho- und Para-Toluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, welche man aus den entsprechenden Toluidinen mit Hülfe der SANDMEYER'schen Reaction[1] gewinnt (vgl. S. 293—294, 533). Auch kann man Orthotoluylsäure vortheilhaft aus Phtalid $C_6H_4 \langle {}^{CH_2}_{CO} \rangle O$ durch Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure darstellen[2]; sehr merkwürdig ist ihre Bildung durch Erhitzen von 1·3-Naphtalindisulfosäure oder 1·3-Dioxynaphtalin mit Alkalien[3]:

```
   CH         C—OH                      CH        CO·OH
 //   \     /  \\                     //   \     /
CH      C        CH                  CH      C               CH3
|       ||       |    + 2H2O  =      |       ||        +     |          .
CH      C        C—OH                CH      C               CO·OH
 \\   /    \   //                     \\   /    \
   CH         CH                        CH        CH3
```

Metatoluylsäure gewinnt man durch Oxydation von m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure[4].

Citate zu der Tabelle Nr. 60 auf S. 539. [1] Vgl. d. Citate auf S. 536—538. — [2] CARIUS, Ann. **148**, 50 (1868). Vgl. dazu BAMBERGER, Ann. **284**, 57 (1894). — [3] FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. ch. [6] **14**, 441 (1888). — [4] DEPOUILLY, Ann. Suppl. **4**, 128 (1865). — [5] v. WAGNER, Jb. **1880**, 1289. — [6] LAURENT, Jb. **1868**, 549. — [7] MOHLER, Bull. [3] **3**, 414 (1890). — [8] BEILSTEIN u. REICHENBACH, Ann. **132**, 319 (1864). — [9] G. SCHULTZ, Ann. **174**, 206 (1874). — [10] BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 1256 (1879). Monatsh. **3**, 799 (1882). — [11] MEISSNER u. SHEPARD, Jb. **1866**, 397. — [12] HERRMANN, Ann. **132**, 75 (1864). — [13] BAEYER, Ann. **140**, 296 (1866). — [14] BERTHELOT, Jb. **1867**, 346. — [15] LIST u. LIMPRICHT, Ann. **90**, 190 (1854). — [16] ETTLING, Ann. **53**, 77 (1845). — [17] HEINTZ, Jb. **1856**, 464. — [18] CARIUS, Ann. **106**, 299 (1858). — [19] SCHÜTZENBERGER, Ann. **120**, 119 (1861). — [20] V. MEYER, Ann. **156**, 273 (1870). — [21] V. MEYER, Ber. **6**, 1148, 1152 (1873). — [22] R. SCHIFF, Ann. **223**, 264 (1884). — [23] v. RICHTER, Ber. **6**, 876 (1873). — [24] CONRAD, Ber. **6**, 1395 (1873). — [25] BEHR, Ber. **5**, 971 (1872). — [26] FITTIG u. BIEBER, Ann. **156**, 231 (1870). — [27] FITTIG u. RAMSAY, Ann. **168**, 242 (1873). — [28] EYKMAN, Rec. trav. chim. **12**, 178, 184 (1893). — [29] PICCARD, Ber. **12**, 579 (1879). — [30] KEKULÉ, Ber. **7**, 1007 (1874). — [31] HESSERT, Ber. **11**, 238 (1878). — [32] WEITH, Ber. **6**, 418 (1873); **7**, 722 (1874). — [33] MERZ u. WEITH, Ber. **10**, 751 (1877). — [34] HEIM, Ber. **16**, 1771 (1883). — [35] RACINE, Ann. **239**, 71 (1887). — [36] CAHN, Ann. **240**, 279 (1887). — [37] W. AHRENS, Ztschr. Chem. **1869**, 106. — [38] v. RICHTER, Ber. **5**, 425 (1872). — [39] WEITH u. AL. LANDOLT, Ber. **8**, 720 (1875). — [40] BÖTTINGER u. RAMSAY, Ann. **168**, 253 (1873). — [41] BRÜCKNER, Ber. **9**, 405 (1876). — [42] REUTER, Ber. **17**, 2028 (1884). — [43] O. JACOBSEN, Ber. **14**, 2347 (1881). — [44] BEILSTEIN u. YSSEL DE SCHEPPER, Ann. **137**, 302 (1866). — [45] NOAD, Ann. **63**, 289 (1847). — [46] HIRZEL, Ztschr. Chem. **1866**, 205. — [47] VOLLRATH, ebenda, 489. — [48] KEKULÉ, Ann. **137**, 178 (1866). — [49] WURTZ, Ann. Suppl. **7**, 124 (1869). —

[1] Vgl. oben Citat Nr. 36. [2] Vgl. oben Citat Nr. 35.

[3] Vgl. Citat Nr. 98 u. 101 auf S. 541.

[4] Vgl. oben Citat Nr. 40 u. 41.

[50] Merz, Ztschr. Chem. **1868**, 33. — [51] Friedel u. Crafts, Bull. **35**, 508 (1881). — [52] Cannizzaro, Ann. **124**, 254 (1862). — [53] Holleman, Rec. trav. chim. **6**, 78 (1887). — [54] Ador u. Crafts, Ber. **10**, 2176 (1877). — [55] Gattermann u. G. Schmidt, Ann. **244**, 47 (1887). — [56] Frey u. Horowitz, J. pr. [2] **43**, 113 (1891). — [57] Brückner, Ann. **205**, 113 (1880). — [58] Herb, Ann. **258**, 10 (1890). — [59] Fischli, Ber. **12**, 615 (1879). — [60] Spica, Ber. **9**, 82 (1876). — [61] Gattermann u. Rossolymo, Ber. **23**, 1190 (1890). — [62] O. Jacobsen, Ber. **19**, 2518 (1886). — [63] Fittig u. Laubinger, Ann. **151**, 269, 275 (1869). — [64] O. Jacobsen, Ber. **11**, 17 (1878); **17**, 2374 (1884). — [65] Lellmann u. Benz, Ber. **24**, 2115 (1891). — [66] Kreysler, Ber. **18**, 1712 (1885). — [67] Béhal u. Auger, Bull. [3] **9**, 696 (1893). — [68] Gasiorowski u. Merz, Ber. **18**, 1012 (1885). — [69] Birukoff, Ann. **240**, 286 (1887). — [70] Ador u. Fr. Meier, Ber. **12**, 1968 (1879). — [71] Fittig, Ann. **141**, 144 (1866). — [72] Fittig u. Brückner, Ann. **147**, 45 (1867). — [73] Geuther, Ann. **202**, 310, 323 (1880). — [74] O. Jacobsen, Ber. **14**, 2110 (1881). — [75] Koenigs u. C. Meyer, Ber. **27**, 3468 (1894). — [76] Claus u. Wollner, Ber. **18**, 1858 (1885). — [77] O. Jacobsen, Ber. **19**, 1214 (1886). — [78] Lucas, Ber. **29**, 953 (1896). — [79] Bielefeldt, Ann. **198**, 384 (1879). — [80] O. Jacobsen, Ber. **15**, 1855 (1882). — [81] Jannasch u. Weiler, Ber. **27**, 3444 (1894). — [82] Claus, J. pr. [2] **41**, 506, 512 (1890). — [83] Jannasch, Ztschr. Chem. **1870**, 449. — [84] Gissmann, Ann. **216**, 206 (1882). — [85] Reuter, Ber. **11**, 31 (1878). — [86] Nef, Ann. **237**, 3, 6 (1886). — [87] V. Meyer (u. Sudborough), Ber. **27**, 510, 1580 (1894); **28**, 1255 (1895). — [88] Claus u. Föhlisch, J. pr. [2] **38**, 234 (1888). — [89] Gottschalk, Ber. **20**, 3287 (1887). — [90] Claus, J. pr. [2] **52**, 529 (1895). — [91] V. Meyer, Erb u. Gattermann, Ber. **29**, 831 (1896). — [92] O. Jacobsen, Ber. **22**, 1215 (1889). — [93] Claus u. Foecking, Ber. **20**, 3103 (1887). — [94] A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1914 (1884). — [95] Engler u. Löw, Ber. **26**, 1439 (1893). — [96] Bouveault, Bull. [3] **9**, 368 (1893). — [97] Dittmar u. Kekulé, Ann. **162**, 339 (1872). — [98] Kalle u. Co., D. R.-Pat. Nr. 79 028, vgl. Ber. **28 Ref.**, 364 (1895). — [99] V. Meyer u. C. Sohn, Ber. **29**, 1397 (1896). — [100] Privat-Mittheilung von L. Gattermann. — [101] Friedländer u. Rüdt, Ber. **29**, 1611 (1896). — [102] Löb, Chem. Centralbl. **1896 II**, 423. — [103] Bamberger, Ann. **288**, 136 (1895).

Unter den Homologen der Benzoësäure mit längeren Seitenketten sei die **Cuminsäure**[1] $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (p-Isopropylbenzoësäure, *Methoäthyl-1-benzencarbonsäure-4*), welche durch Oxydation des Cuminols (S. 483) entsteht, erwähnt. Sie krystallisirt in schönen grossen, bei 116—118° schmelzenden Nadeln. Dass sie die C_3H_7-Gruppe in p-Stellung zur Carboxylgruppe enthält, ergiebt sich daraus, dass sie durch Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxydirt wird. Dass sie den Isopropylrest und nicht den normalen Propylrest enthält, ergiebt sich aus ihrem, von R. Meyer studirten Verhalten bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat; es entsteht als erstes Oxydationsprodukt eine Oxysäure (vgl. zur directen Hydroxylirung von tertiären Wasserstoffatomen Bd. I, S. 742), welcher die Constitution einer Oxyisopropylbenzoë-

[1] Gerhardt u. Cahours, Ann. **38**, 74 (1841). — Persoz, Ann. **44**, 312 (1842). — Field, Ann. **65**, 45 (1847). — Gerhardt, Ann. **87**, 167 (1853). — Beilstein u. Kupfer, Ann. **170**, 302 (1873). — O. Jacobsen, Ber. **12**, 1512 (1879). — R. Meyer, Ann. **219**, 243 (1883). J. pr. [2] **34**, 91 (1886). — Gattermann u. G. Schmidt, Ann. **244**, 52 (1887). — Fileti, Gazz. chim. **16**, 282 (1886). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 271 (1889). — Baeyer u. Villiger, Ber. **29**, 1927 (1896).

säure zugeschrieben werden muss, da sie durch weitere Oxydation in Acetylbenzoësäure verwandelt werden kann:

$$C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)_2}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH)(CH_3)_2}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_3}_{CO_2H}.$$

Auch kann die Cuminsäure aus Isopropylbenzol durch synthetische Einführung der Carboxylgruppe gewonnen werden.

IV. Säurederivate, welche durch Umformung der Carboxylgruppe entstehen.

Die Verbindungen, welche durch Umformung der Carboxylgruppe aus den aromatischen Säuren hervorgehen, sollen im Folgenden für das Beispiel der Benzoësäure geschildert werden. Einige enthalten in ihren Molecülen noch den einwerthigen Rest $C_6H_5\cdot CO$ — das „Benzoylradical" —, der im Benzoësäuremolecül mit Hydroxyl verbunden ist, und dessen Erkennung durch Liebig u. Wöhler für die Entwickelung der organischen Chemie so bedeutungsvoll war (vgl. Bd. I, S. 53). Andere haben mit der Benzoësäure nur noch den dreiwerthigen Rest $C_6H_5\cdot C\!\!\lessgtr$, den man gewöhnlich als Benzenylradical bezeichnet, gemeinsam.

Die Bildungsweisen und Reactionen dieser Derivate sind in der Regel analog denjenigen der aliphatischen Säurederivate (vgl. Bd. I, S. 344 ff.). Die Unterschiede, welche man beobachtet, sind mehr von gradueller als principieller Natur. Gerade am Beispiel der Benzoësäure aber sind die einzelnen Derivate meist besonders eingehend studirt worden, da diese Säure einerseits ein so leicht zugängliches und andererseits durch die Krystallisationsfähigkeit der meisten Derivate ein besonders bequemes Ausgangsmaterial darstellt.

So ist denn die Anzahl der bekannten Benzoësäurederivate Legion geworden, und nur eine kleine Auswahl ist im Folgenden besprochen bezw. in der Tabelle Nr. 61 auf S. 548 zusammengestellt.

Was auf den folgenden Seiten über die Umsetzungen der Benzoësäure und ihrer Derivate gesagt wird, gilt im Allgemeinen auch für die Homologen und Substitutionsprodukte (vgl. den Abschnitt V, S. 565 ff.) der Benzoësäure. Doch hat sich neuerdings gezeigt, dass die Fähigkeit der Carboxylgruppe und verwandter Gruppen ($\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$, $\cdot CO\cdot NH_2$, $\cdot CN$ etc. zu gewissen Reactionen erheblich vermindert oder gar ganz aufgehoben wird, wenn die beiden orthoständigen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Substituenten vertreten sind, also bei den Säuren der allgemeinen Formel:

```
          CO2H
           |
    X— /‾‾‾‾\ —X
       |    |
       \____/
```

Diese merkwürdigen Verhältnisse sind besonders ausführlich für den Fall der Esterbildung von Victor Meyer und seinen Schülern untersucht worden[1]. Wenn man die Benzoësäure selbst oder ein Substitutionsprodukt derselben, welches nicht obige Combination enthält, in Methylalkohol auflöst, unter Kühlung mit Wasser die Lösung mit Chlorwasserstoffgas sättigt und dann bei derselben Temperatur 12 Stunden stehen lässt, oder wenn man die Säure mit Methylalkohol, welcher 3% Salzsäuregas enthält, ca. 3—5 Stunden am Rückflusskühler kocht (E. Fischer's Esterificirungsverfahren, vgl. S. 547) — so findet man, dass die Säure fast vollständig — zu etwa 90% — esterificirt ist. Führt man dagegen den Versuch unter den gleichen Bedingungen mit einer zweifach orthosubstituirten Säure, z. B.:

CO_2H / CH_3—C_6H_2—CH_3 / CH_3 . CO_2H / Br—C_6H_3—Br CO_2H / NO_2—C_6H_2—NO_2 / NO_2,

aus, so zeigt sich, dass die Säure gar nicht oder nur in ganz minimalem Betrage esterificirt worden ist. Der Unterschied tritt besonders bei Anwendung des Fischer'schen Esterificirungsverfahrens äusserst scharf hervor; man kann auf denselben ein häufig sehr zweckmässiges Verfahren gründen, um Säuren obiger Substituentenstellung aus Gemischen mit esterificirbaren Säuren zu isoliren[2]. Eine Verzögerung der Esterificirung ist auch schon bei Säuren nachzuweisen, welche nur eine Orthostelle zur Carboxylgruppe besetzt enthalten.

Die Ester aller Säuren lassen sich indess leicht und glatt durch Umsetzung der Silbersalze mit Methyljodid oder durch Kochen der Säurechloride mit Alkohol bereiten. Führt man nun an den Estern vergleichende Verseifungsversuche aus, so findet man wiederum, dass die Ester derjenigen Säuren, welche sich durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure schwer oder gar nicht esterificiren, nun auch umgekehrt der Verseifung schwer zugänglich sind.

Die Ursache dieser auffallenden, gesetzmässigen Erscheinungen ist nach V. Meyer in den räumlichen Verhältnissen der Molecüle zu suchen. Die dem Carboxyl benachbarten Gruppen könnten durch ihre Raum-

[1] V. Meyer, Ber. **27**, 510 (1894); **28**, 182, 1254, 1798 Anm., 2773, 3197 (1895); **29**, 831 (1896). — V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 1580, 3146 (1894). — Wegscheider, Monatsh. **16**, 137 (1895). Ber. **28**, 1468, 2535, 3127 (1895). — Shukoff, Ber. **28**, 3201 (1895). — H. Goldschmidt, Ber. **28**, 3224 (1895). — Petersen, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 402 (1895). — van Loon u. V. Meyer, Ber. **29**, 839 (1896). — Vgl. auch Angeli, Chem. Centralbl. **1896 I**, 787. Ber. **29 Ref.**, 591 (1896).

[2] Vgl. z. B.: Jannasch u. Weiler, Ber. **27**, 3445 (1894). — Lucas, Ber. **29**, 954 (1896).

erfüllung einerseits den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen erschweren, andererseits aber, wenn die Alkylgruppen doch einmal eingeführt sind, sie wiederum vor dem Angriff solcher Agentien, welche sonst leicht ihre Abspaltung bewirken, schützen. Dieser Einfluss macht sich indess nur bei langsam verlaufenden Reactionen, wie Esterbildung mit Alkohol und Salzsäure oder Esterverseifung, in auffall Mass geltend. Reactionen dagegen, welche momentan sich wie die Salzbildung, werden nicht merklich dadurch beeinträchtig gewinnt bei der Salzbildung das Silberatom unter allen Umständen den nothwendigen Raum und schafft dadurch auch Platz für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl.

Zur Stütze dieser Erklärung kann zunächst angeführt werden, dass der reactionshemmende Einfluss der Orthosubstituenten verschwindet, sobald man die Carboxylgruppe durch Einschiebung eines Kohlenstoffatoms ihrer Nähe entrückt. Im Gegensatz zur

Mesitylameisensäure: CO_2H am Benzolring, flankiert von zwei CH_3 (ortho), ein CH_3 (para)

ist

Mesitylessigsäure: CH_2–CO_2H am Benzolring, flankiert von zwei CH_3 (ortho), ein CH_3 (para)

der Esterificirung ebenso zugänglich, wie die Benzoësäure.

Besonders fällt aber für die stereochemische Erklärung der Umstand ins Gewicht, dass sich in dem Grade des reactionshemmenden Einflusses bedeutende Unterschiede für die verschiedenen Orthosubstituenten erkennen lassen, die in offenbarem Zusammenhang mit deren Grösse stehen. Diese Unterschiede sind freilich nicht erkennbar, wenn man zur Esterificirung die S. 543 angegebenen Bedingungen wählt, bei welchen alle Substituenten eine fast völlige Verhinderung der Esterbildung bewirken. Wenn man dagegen einen Salzsäurestrom auf die alkoholische Lösung der Säure entweder in der Hitze einige Stunden oder in der Kälte wochenlang einwirken lässt, dann zeigt sich, dass gewisse diorthosubstituirte Säuren theilweise (bis zu ziemlich erheblichen Beträgen), andere aber auch unter diesen energischen Bedingungen fast gar nicht esterificirt werden; und zwar ergab sich, dass von den einzelnen untersuchten Substituenten diejenigen der Gruppe A die Esterbildung nur stark verzögern, diejenigen der Gruppe B sie aber gänzlich aufheben:

A.		B.	
CH_3	= 15	Cl	= 35·5
OH	= 17	NO_2	= 46
Fl	= 19	Br	= 80
		J	= 127.

Man ersieht hieraus, dass die wenig wirksamen Substituenten sämmtlich durch ein relativ kleines Atomgewicht — demzufolge wohl auch durch geringere Raumerfüllung — ausgezeichnet sind. Besonders die Erfahrung, dass das Fluor sich in seinem Einfluss so bedeutend von den sonst chemisch so ähnlichen, schwereren Halogenen unterscheidet, liefert ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten der sterischen Erklärung jener Reactionsverhinderungen.

Am Beispiel der Esterbildung ist die Erscheinung der Reactionserschwerung als Folge der Einengung durch Orthosubstituenten am eingehendsten verfolgt worden. Doch lassen sich unter den Reactionsverhältnissen der Säurederivate noch manche andere hierher gehörige Beobachtungen anführen. So zeichnen sich die zweifach orthosubstituirten Nitrile[1], Säureamide[2,3] und Säurechloride[3] durch Schwerverseifbarkeit aus; Nitrile, welche in der Orthostellung zur Cyangruppe ein kohlenstoffhaltiges Radical enthalten, erweisen sich als unfähig, in Imidoäther übergeführt zu werden[4]. Erinnert sei ferner an die schon besprochenen gesetzmässigen Erscheinungen bei der Oximirung von Chinonen und Ketonen (S. 458—459, 509—510) und bei der Semidinumlagerung (S. 404), die vermuthlich in ähnlichen Verhältnissen begründet sind.

A. Das Chlorid der Benzoësäure.

Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ — Constanten vgl. in der Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — wird gewöhnlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure[5] (vgl. S. 546 die Darstellungsvorschrift) erhalten:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot OH + PCl_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + HCl + POCl_3.$$

Interessant ist ferner seine reichliche Bildung durch Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd[6] (vgl. S. 482), sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein auf 200° erhitztes Gemisch von Benzoësäure und Phosphorpentoxyd[7] (vgl. Bd. I, S. 347). Es ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von eigenthümlich stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Wie die meisten Säurechloride (vgl. Bd. I, S. 346 ff.), ist es sehr reactionsfähig und tauscht leicht sein Chloratom aus. Doch reagirt es weniger rasch und nicht so stürmisch, wie die niederen Fettsäurechloride. Dies zeigt sich schon in seinem Verhalten gegen Wasser; von kaltem Wasser wird es nur langsam ohne heftige Reactionserscheinungen in Benzoësäure verwandelt, während Acetylchlorid damit momentan und explosionsartig reagirt.

---

[1] Küster u. Stallberg, Ann. **278**, 207 (1894). — Cain, Ber. **28**, 969 (1895). — V. Meyer u. Erb, Ber. **29**, 834 Anm. (1896).
[2] O. Jacobsen, Ber. **22**, 1219 (1889).
[3] Sudborough, Journ. Soc. **67**, 587, 601 (1895). [4] Pinner, Ber. **23**, 2917 (1890).
[5] Cahours, Ann. **70**, 41 (1849). [6] Liebig u. Wöhler, Ann. **3**, 262 (1832).
[7] Friedel, Ber. **2**, 80 (1869). — Vgl. auch Beketoff, Ber. **2**, 81 (1869). Ann. **109**, 256 (1859).

Im Laboratorium spielt das Benzoylchlorid als Reagens eine ähnliche Rolle wie das Acetylchlorid (vgl. Bd. I, S. 349). Man bedient sich seiner fortwährend als Benzoylirungsmittel. Es giebt kaum einen Alkohol, kaum ein Phenol, kaum ein primäres oder secundäres Amin, das nicht durch Behandlung mit Benzoylchlorid in sein Benzoylderivat übergeführt worden wäre. Die Benzoylirung mittelst Benzoylchlorid ist sogar in vielen Fällen weit bequemer, als die Acetylirung mittelst Acetylchlorid, da sie sich wegen der verhältnissmässigen Beständigkeit des Benzoylchlorids gegen Wasser auch auf Verbindungen anwenden lässt, die in Wasser gelöst sind. Man macht hiervon Gebrauch bei der neuerdings sehr häufig angewendeten „SCHOTTEN-BAUMANN'schen Reaction"[1], bei welcher man den zu benzoylirenden Körper in Gegenwart von Wasser mit Benzoylchlorid zusammenbringt und dann mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction schüttelt; das überschüssige Benzoylchlorid geht dabei allmählich als Natriumbenzoat in Lösung, während die gebildete Benzoylverbindung sich abscheidet. Die Reaction ist zum qualitativen Nachweis und zur Charakterisirung von Alkoholen, Phenolen und mehrwerthigen Aminen häufig sehr empfehlenswerth; bei alkaliempfindlichen Körpern kann man unter Umständen die Natronlauge durch Natrinmbicarbonat- oder Natriumacetat-Lösung ersetzen[2]. In vielen Fällen lässt sich die Benzoylirung auch in der Weise vortheilhaft bewirken, dass man die zu benzoylirende Substanz in trockenem Aether oder Benzol löst und nun in Gegenwart eines trockenen Alkalicarbonats (Pottasche oder calcinirte Soda) Benzoylchlorid zutropfen lässt[3].

Darstellung von Benzoylchlorid: Man bringt in einen trockenen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt 50 g Benzoësäure und 90 g fein pulverisirtes Phosphorpentachlorid; nachdem man durch Schütteln gemischt hat, vollzieht sich die Reaction alsbald unter lebhafter Salzsäureentwickelung und Verflüssigung der Mischung. Die derart entstandene Mischung von Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid trennt man durch fractionirte Destillation in ihre Componenten.

Das käufliche Benzoylchlorid ist häufig durch Chlorbenzoylchlorid verunreinigt[4] (vgl. S. 537), zuweilen durch Benzaldehyd[5].

B. Anhydrid, Superoxyd und Ester der Benzoësäure.

Benzoësäureanhydrid $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$ entsteht aus Benzoylchlorid durch Umsetzung mit Natriumbenzoat, durch Einwirkung von Baryt bei 150°, durch Erwärmen mit entwässerter Oxalsäure oder Natriumnitrit, durch Einwirkung von calcinirter

[1] SCHOTTEN, Ber. **17**, 2545 (1884); **23**, 3430 (1890). — BAUM, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 465 (1885). — BAUMANN, Ber. **19**, 3218 (1886). — v. UDRÁNSZKY u. BAUMANN, Ber. **21**, 2744 (1888). — SKRAUP, Monatsh. **10**, 389, 721 (1889). — HINSBERG u. v. UDRÁNSZKY, Ann. **254**, 252 (1889). — Vgl. auch LOSSEN, Ann. **265**, 148 Anm. (1891).

[2] BAMBERGER, Privatmittheilung.

[3] CLAISEN, Ber. **27**, 3182 (1894). — Vgl. ferner über Benzoylirungsmethoden: BAMBERGER, Ber. **27**, 1469 Anm. (1894). — DENINGER, Ber. **28**, 1322 (1895). — CLAISEN, Ann. **291**, 58 (1896).

[4] V. MEYER, Ber. **24**, 4251 (1891).

[5] ED. HOFFMANN u. V. MEYER, Ber. **25**, 213 (1892).



Soda in Gegenwart von Pyridin, aus Benzotrichlorid (S. 122) durch Behandlung mit wasserfreier Oxalsäure oder concentrirter Schwefelsäure. Es ist sehr beständig gegen Wasser und wässerige Natronlauge; durch alkoholisches Natron wird es in Natriumbenzoat übergeführt. Als Laboratoriumsreagens erleidet es im Gegensatz zum Essigsäureanhydrid (vgl. Bd. I, S. 358) kaum Verwendung.

Benzoylsuperoxyd $(C_6H_5\cdot CO)_2O_2$ kann sehr leicht durch Benzoylirung von Wasserstoffsuperoxyd nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren (S. 546) gewonnen werden; über seine Bildung aus Benzaldehyd durch Oxydation vgl. S. 482. Es krystallisirt aus wässerigem Alkohol in schönen farblosen Prismen; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft es; es entfärbt nicht Kaliumpermanganatlösung; bei der Einwirkung auf ätherische Phenylhydrazinlösung oder auf alkoholisches Ammoniak entwickelt es Stickstoff, während gleichzeitig Benzoylphenylhydrazin (S. 563) oder benzoësaures Ammoniak entsteht. Sein Moleculargewicht ist durch Untersuchung seiner Lösungen bestimmt.

Zur Darstellung der **Benzoësäureester** können die gleichen Methoden benutzt werden, wie zur Darstellung der Fettsäureester (vgl. Bd. I, S. 356). Wie E. Fischer neuerdings gezeigt hat, genügen bei der gewöhnlich angewendeten Methode — Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff auf das Gemisch von Säure und Alkohol — sehr kleine Mengen der Mineralsäure[1]. Sehr häufig bedient man sich zur Darstellung der Benzoësäureester des Schotten - Baumann'schen Verfahrens (S. 546). — Indem man die Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, darauf das Verseifungsgemisch mit Phosphorsäure ansäuert, mit Wasserdampf abdestillirt und im Destillat die Benzoësäure mit $^1/_{10}$ Normalalkali titrirt, kann man eine quantitative Bestimmung der Benzoylgruppen[2] an den Estern ausführen.

Darstellung von Benzoësäureäthylester: Man kocht 50 g Benzoësäure, 100 g absoluten Alkohol und 10 g concentrirte Schwefelsäure vier Stunden am Rückflusskühler, destillirt dann etwa die Hälfte des Alkohols auf dem Wasserbade ab und fügt zum Rückstand 300 ccm Wasser. Hierauf neutralisirt man mit festem gepulvertem Natriumcarbonat, nimmt den ölig abgeschiedenen Ester in Aether auf und trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat; nach dem Verjagen des Aethers rectificirt man schliesslich den Benzoësäureester.

Ueber die physikalischen Eigenschaften einzelner hierher gehöriger Substanzen vgl. die Tabelle Nr. 61 auf S. 548, daselbst auch die Literatur.

C. Thiobenzoësäuren[3].

Thiobenzoësäure $C_6H_5\cdot COSH$ entsteht als Kaliumsalz (gelbliche Tafeln) durch Umsetzung von Benzoylchlorid, Phenylbenzoat oder Benzoësäureanhydrid mit alkoholischem Schwefelkalium; die freie Säure ist ein schweflig riechendes Oel, erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei etwa 24°; sie geht durch Oxydation leicht in **Benzoyldisulfid** $(C_6H_5\cdot CO)_2S_2$ (Schmelzpunkt 128°) über. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz entsteht **Benzoylsulfid** $(C_6H_5\cdot CO)_2S$ (Schmelzpunkt 48°).

---

[1] E. Fischer u. Speier, Ber. **28**, 3252 (1895).

[2] R. Meyer u. H. Meyer, Ber. **28**, 2965 (1895).

[3] Cloëz, Ann. **115**, 27 (1860). — Mosling, Ann. **118**, 304 (1861). — Fleischer, Ann. **140**, 236 (1866). — Engelhardt, Latschinow u. Malyscheff, Ztschr. Chem. **1868**, 353. — Engelhardt u. Latschinow, ebenda, 455. — Klinger, Ber. **15**, 862 (1882). — M. Busch u. Stern, Ber. **29**, 2150 (1896).

Tabelle Nr. 61.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
Benzoylchlorid [1—17.19—21.23—25.27.29.32.63.64.107]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$	-1^0	198^0	$1 \cdot 212$ (20^0)
Benzoësäureanhydrid [17—23.45]	$(C_6H_5 \cdot CO)_2O$	$+42^0$	oberhalb 400^0	—
Benzoylsuperoxyd [29—34.150]	$(C_6H_5 \cdot CO)_2O_2$	103^0	—	—
Benzoësäuremethylester [35—38]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$	flüssig	195^0	$1 \cdot 103$ (15^0)
Benzoësäureäthylester [36—44.103.145]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	„	211^0	$1 \cdot 050$ (15^0)
Glycerintribenzoat [37.45—47]	$(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_3H_5$	$70 \cdot 5^0$	—	—
Erythrittetrabenzoat [47]	$(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_4H_6$	187^0	—	—
Mannithexabenzoat [37.47]	$(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_6C_6H_8$	149^0	—	—
Dulcithexabenzoat [48]	„	147^0	—	—
Phenylbenzoat [37.47.49—60]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$	69^0	299^0	—
Ortho-kresolbenzoat [55.61.62]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	flüssig	307^0	—
Meta- „ [55.61]	„	54^0	314^0	—
Para- „ [37.52.55.61]	„	$71 \cdot 5^0$	316^0	—
Benzonitril [8.9.65—100.104.106—108.127.146.148.149.151]	$C_6H_5 \cdot CN$	-13^0	191^0	$1 \cdot 006$ (20^0)
Benzamid [52.67—70.82.101—115.147.148.151]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$	$+128^0$	—	—
Benzanilid [60.106.113.116—126]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$	163^0	—	—
Thiobenzamid [94.97.127—132.152.153]	$C_6H_5 \cdot CSNH_2$	115^0	—	—
Thiobenzanilid [94.131.133—138]	$C_6H_5 \cdot CSNH \cdot C_6H_5$	98^0	—	—
Benzenylamidin [35.38.139—144]	$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$	80^0	—	—

Dithiobenzoësäure $C_6H_5 \cdot CS \cdot SH$ erhält man aus Benzotrichlorid durch Umsetzung mit alkoholischem Schwefelkalium als Kaliumsalz; die freie Säure ist ein schweres, dunkelviolettrothes, sehr zersetzliches Oel; charakteristisch ist das Bleisalz $(C_7H_5S_2)_2Pb$, das aus kochendem Xylol in rothen Nadeln krystallisirt.

Citate zu der Tabelle Nr. 61 auf S. 548: [1] Vgl. die Citate auf S. 546, sowie Nr. 5—7 auf S. 545. — [2] Friedel, Crafts u. Ador, Ann. ch. [6] 1, 517 (1884). — [3] Carius, Ann. **106**, 299 (1858). — [4] Seelig, J. pr. [2] **39**, 168 (1889). — [5] Lieben, Ann. **178**, 43 (1875). — [6] Brühl, Ann. **235**, 18 (1886). — [7] Kopp, Ann. **95**, 341 (1855). — [8] H. Schiff, Ann. **101**, 93 (1857). — [9] Limpricht, Ann. **99**, 117 (1856); **134**, 55 (1864). — [10] Schischkow u. Rosing, Compt. rend. **46**, 369 (1858). — [11] Saytzew, J. pr. [2] **6**, 130 (1873). — [12] Lippmann, Ann. **137**, 252 (1865). — [13] Kraut, Ann. **137**, 254 (1865). — [14] Oppenheim, Ber. **3**, 736 (1870). — [15] Zincke, Ber. **6**, 137 (1873). — [16] Perrier, Compt. rend. **116**, 1298 (1893). — [17] Gerhardt, Ann. **87**, 73 (1853). — [18] Wunder, J. pr. **61**, 498 (1854). — [19] Heintz, Jb. **1856**, 464. — [20] Gal, Ann. **128**, 127 (1863). — [21] Mosling, Ann. **118**, 303 (1861). — [22] Geuther, Scheitz u. Marsh, Ztschr. Chem. **1868**, 302. — [23] Minunni u. Caberti, Ber. **24 Ref.**, 371 (1891). — [24] Minunni, Ber. **26 Ref.**, 54 (1893). — [25] Anschütz, Ann. **226**, 15, 21 (1884). — [26] Jenssen, Ber. **12**, 1495 (1879). — [27] Deninger, J. pr. [2] **50**, 479 (1894). — [28] Reissert, Ber. **23**, 2242 (1890). — [29] Brodie, Jb. **1863**, 315. — [30] Lippmann, Monatsh. **5**, 559 (1884). — [31] Lippmann, Monatsh. **7**, 521 (1886). — [32] v. Pechmann u. Vanino, Ber. **27**, 1510 (1894). — [33] E. Erlenmeyer jun., ebenda, 1959. — [34] Orndorff u. White, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 68 (1893). — [35] Carius. Ann. **110**, 210 (1859). — [36] Kopp, Ann. **94**, 307 (1855). — [37] Stohmann, Rodatz u. Herzberg, J. pr. [2] **36**, 4, 353 (1887). — [38] Engler u. Löw, Ber. **26**, 1441 (1893). — [39] Linnemann, Ann. **160**, 207 (1871). — [40] Berthelot u. Fleurieu, Ann. Suppl. **1**, 271 (1861). — [41] Geuther, Ztschr. Chem. **1868**, 658. — [42] Schiele, J. pr. [2] **4**, 445 (1871). — [43] Naumann, Ann. **133**, 199 (1864). — [44] E. Fischer u. Speier, Ber. **28**, 3253 (1895). — [45] Romburgh, Rec. trav. chim. **1**, 46, 143 (1882). — [46] Fritsch, Ber. **24**, 780 (1891). — [47] Skraup, Monatsh. **10**, 389 (1889). — [48] Bouchardat, Ann. ch. [4] **27**, 163 (1872). — [49] Ettling u. Stenhouse, Ann. **53**, 91 (1845). — [50] List u. Limpricht, Ann. **90**, 194 (1854). — [51] Gerhardt u. Laurent, Ann. **75**, 75 (1850). — [52] Guareschi, Ann. **171**, 140 (1873). — [53] Rasinski, J. pr. [2] **26**, 62 (1882). — [54] Bishop, Claisen u. Sinclair, Ann. **281**, 381 (1894). — [55] Béhal u. Choay, Compt. rend. **118**, 1211 (1894). Bull. [3] **11**, 603 (1894). — [56] Heiber, Ber. **24**, 3685 (1891). — [57] Doebner, Ann. **210**, 255 (1881). — [58] Kreysler, Ber. **18**, 1716 (1885). — [59] Perrier, Compt. rend. **116**, 1140 (1893). — [60] Claisen, Ber. **27**, 3182 (1894). — [61] Engelhardt u. Latschinow, Ztschr. Chem. **1869**, 615. — [62] Kekulé, Ber. **7**, 1007 (1874). — [63] Casselmann, Ann. **98**, 235 (1856). — [64] V. Meyer, Ann. **156**, 271 Anm. (1870). — [65] Fehling, Ann. **49**, 91 (1844). — [66] Laurent u. Gerhardt, Jb. **1849**, 327 Anm. — [67] Wöhler, Ann. **192**, 362 (1878). — [68] Anschütz u. Schulz, Ann. **196**, 48 (1879). — [69] Buckton u. Hofmann, Ann. **100**, 155 (1856). — [70] Henke, Ann. **106**, 276 (1858). — [71] A. W. Hofmann, Ann. **142**, 125 (1867). — [72] Scrugham, Ann. **92**, 318 (1854). — [73] Merz, Ztschr. Chem. **1868**, 33. — [74] Limpricht u. Uslar, Ann. **88**, 133 (1853). — [75] Gössmann, Ann. **100**, 74 (1856). — [76] A. W. Hofmann, Jb. **1862**, 335. — [77] Kopp, Ann. **98**, 373 (1856). — [78] Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 185 (1893). — [79] Mendius, Ann. **121**, 144 (1861). — [80] Spica, Jb. **1880**, 413. — [81] Frankland u. Evans, Journ. Soc. **37**, 563 (1880). — [82] Engler, Ann. **149**, 307 (1869). — [83] Radsziszewski, Ber. **18**, 355 (1885). — [84] Senier, Ber. **19**, 311 (1886). — [85] Pinner u. Klein, Ber. **10**, 1889 (1877); **11**, 6, 764 (1878). — [86] Barth u. Senhofer, Ber. **9**, 975 (1876). — [87] Krafft, Ber. **23**, 2389 (1890). — [88] Pinner, Ber. **22**, 1605 (1889). — [89] Henry, Ber. **2**, 307 (1869). — [90] Gasiorowsky u. Merz, Ber. **18**, 1002 (1885). — [91] Weith, Ber. **6**, 213 (1873). — [92] Nietzki, Ber. **10**, 474 (1877). — [93] Lach, Ber. **17**, 1571 (1884). — [94] Wallach,

Ann. **259**, 300 (1890). — [95] CURTIUS u. DEDICHEN, J. pr. [2] **50**, 256 (1894). — [96] BRÜHL, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 204, 216 (1895). — [97] A. W. v. HOFMANN u. GABRIEL, Ber. **25**, 1578 (1892). — [98] BECKMANN, Ber. **27**, 307 (1894). — [99] CAHOURS, Ann. **108**, 319 (1858). — [100] Vgl. die Citate auf dieser Seite unten, ferner auf S. 551, sowie Nr. 1 u. 2 auf S. 552. — [101] FEHLING, Ann. **28**, 48 (1838). — [102] SCHWARZ, Ann. **75**, 195 (1850). — [103] V. MEYER u. STÜBER, Ann. **165**, 186 (1872). — [104] FRIEDBURG, Ann. **158**, 26, 29 (1870). — [105] REINECKE, Ztschr. Chem. **1866**, 367. — [106] WALLACH, Ann. **184**, 19, 79 (1877). — [107] SCHMIDT, J. pr. [2] **5**, 58 (1872). — [108] RATHKE u. SCHÄFER, Ann. **169**, 107 (1873). — [109] KEKULÉ, Ber. **6**, 113 (1873). — [110] GATTERMANN u. G. SCHMIDT, Ann. **244**, 50 (1887). — [111] R. SCHIFF u. TASSINARI, Ber. **10**, 1785 (1877). — [112] C. HOFFMANN, Ber. **22**, 2856 (1889). — [113] OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. **122**, 34 (1896). — [114] HOLLEMAN u. ANTUSCH, Rec. trav. chim. **13**, 294 (1894). — [115] Vgl. ferner die Citate auf S. 553, sowie Nr. 3 auf S. 552 und Nr. 1 auf S. 554. — [116] GERHARDT, Ann. **60**, 311 (1846). — [117] GERHARDT, Ann. **108**, 217 (1858). — [118] LEUCKART, J. pr. [2] **41**, 306 (1890). — [119] NÄGELI, Bull. [3] **11**, 891 (1894). — [120] COHEN, Journ. Soc. **59**, 68 (1891). — [121] BECKMANN, Ber. **19**, 988 (1886); **20**, 1507, 2580 (1887). — [122] HÜBNER, Ann. **208**, 291 (1881). — [123] KRAFFT u. KARSTENS, Ber. **25**, 458 (1892). — [124] DUPONT, Bull. [3] **7**, 516 (1892). — [125] WEGE, Ber. **24**, 3539 (1891). — [126] SLOSSON, Ber. **28**, 3269 (1895). — [127] CAHOURS, Compt. rend. **27**, 239 (1848). — [128] BERNTHSEN, Ann. **192**, 48 (1878). — [129] WOLLNER, J. pr. [2] **29**, 131 (1884). — [130] GABRIEL u. HEYMAN, Ber. **23**, 158 (1890). — [131] BERNTHSEN, Ber. **10**, 1240 (1877). — [132] TIEMANN, Ber. **19**, 1668 (1886). — [133] BERNTHSEN, Ann. **192**, 29 (1878). — [134] LEO, Ber. **10**, 2133 (1877). — [135] BERNTHSEN, Ber. **11**, 503 (1878). — [136] FRIEDMANN u. GATTERMANN, Ber. **25**, 3525 (1892). — [137] H. MÜLLER, Ber. **19**, 1669 (1886). — [138] P. JACOBSON, Ber. **19**, 1068 (1886). — [139] CRAYEN, Ber. **24**, 386 (1891). — [140] LOSSEN u. MIERAU, Ber. **21**, 1250 (1880). Ann. **265**, 130 (1891). — [141] PINNER, Ber. **17**, 185 (1884); **23**, 161, 2919, 2925, 2936 Anm., 3820 (1890); **25**, 1624 (1892). — [142] EITNER, Ber. **25**, 466 (1892). — [143] DIECKMANN, ebenda, 546. — [144] LOSSEN, Ann. **263**, 73 (1891). — [145] WÖHLER u. LIEBIG, Ann. **3**, 274 (1832). — [146] v. SCHNEIDER, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 157 (1896). — [147] COHEN u. ARCHDEACON, Journ. Soc. **69**, 94 (1896). — [148] GIACOSA, Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 96 (1883). — [149] LOTTERMOSER, J. pr. [2] **53**, 143 (1896). — [150] VANINO u. THIELE, Ber. **29**, 1725 (1896). — [151] FILETI, Gazz. chim. **16**, 282 (1886). — [152] BAMBERGER u. BOEKMANN, Ber. **20**, 1116 (1887). — [153] BAMBERGER u. LODTER, Ber. **21**, 55 (1888).

D. Ammoniakderivate der Benzoësäure und Thiobenzoësäure.

Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$ (Cyanbenzol) — vgl. auch die Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — kann aus Benzoësäure sehr bequem durch Destillation mit Rhodankalium[1] (vgl. Bd. I, S. 294) oder noch besser mit Rhodanblei[2] gewonnen werden. Theoretisch interessant ist seine Bildung durch Erhitzen von Chlorbenzol mit Cyanmetallen auf 300—400°, beim gleichzeitigen Durchleiten von Benzoldampf und Cyangas durch schwach rothglühende Röhren und in ähnlichen Processen[3]. Vgl. über Bildungsprocesse ferner S. 532—533. Am geeignetsten zur Darstellung ist die

[1] LETTS, Ber. **5**, 673 (1872). — KEKULÉ, Ber. **6**, 110 (1873).

[2] KRÜSS, Ber. **17**, 1767 (1884).

[3] MERZ u. SCHELNBERGER, Ber. **8**, 918 (1875). — MERZ u. WEITH, Ber. **10**, 746 (1877). — FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. ch. [6] **1**, 528 (1884). — DESGREZ, Bull. [3] **13**, 735 (1895).

Umwandlung von Anilin in Benzonitril[1] nach der SANDMEYER'schen Reaction (vgl. S. 293). — Benzonitril ist eine bittermandelartig riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Es findet sich im Steinkohlentheer[2]. Durch wässerige Salzsäure wird es erst bei höherer Temperatur unter Druck zu Benzoësäure verseift[3]. Mit Schwefelsäureanhydrid[4] vereinigt es sich zu einem Additionsprodukt $(C_6H_5 \cdot CN)_2 . SO_3$, das wahrscheinlich folgendermassen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N\diagdown \\ \quad N\langle \qquad \rangle SO_2 \\ C_6H_5-C-O\diagup \end{array}$$

zu formuliren ist, da es beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser Imidodibenzamid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N\diagdown \\ \quad N\langle \qquad \rangle SO_2 \\ C_6H_5-C-O\diagup \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5-C=NH \\ \quad NH\langle \\ C_6H_5-C=O \end{array} + SO_2(OH)_2$$

liefert. Mit starker Jodwasserstoffsäure behandelt, giebt Benzonitril das krystallinische Benzamidjodid[5] $C_6H_5 \cdot CJ_2 \cdot NH_2$, das bei 135—140° unter Zersetzung schmilzt, durch Anilin wieder in Jodwasserstoff und Benzonitril gespalten wird, beim Erhitzen mit Phenol aber Benzaurin (s. dort) liefert:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} J \\ J \\ NH_2 \end{cases} + 2C_6H_5 \cdot OH = NH_4J + HJ + C_6H_5 \cdot C\begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot O \end{cases}$$

Mit Anilin vereinigt sich Benzonitril leicht in Gegenwart von Natrium[6] zu Phenyl-Benzenylamidin:

$$C_6H_5 \cdot CN + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \end{cases} \quad \text{bezw.} \quad C_6H_5 \cdot C\begin{cases} N \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}.$$

Ueber weitere Additionsreactionen des Benzonitrils vgl. S. 553, 557, 562 die Bildungsprocesse von Benzamid, Thiobenzamid, Benzimidoäther, Benzenylamidoxim. Lässt man Natrium auf eine kochende alkoholische Lösung von Benzonitril wirken[7], so wird letzteres theils durch Verseifung in Benzoësäure, theils durch Reduction in Benzylamin verwandelt, theils in Benzol und Cyanwasserstoff:

$$C_6H_5 \cdot CN + H_2 = C_6H_6 + HCN$$

gespalten.

---

[1] SANDMEYER, Ber. **17**, 2653 (1884).
[2] KRAEMER u. SPILKER, Ber. **23**, 83 (1890).
[3] Vgl. HEIM, Ber. **16**, 1771 (1883).
[4] EITNER, Ber. **25**, 461 (1892).
[5] BILTZ, Ber. **25**, 2533 (1892).
[6] WALTHER, J. pr. [2] **50**, 91 (1894).
[7] BAMBERGER u. LODTER, Ber. **20**, 1709 (1887).

Ein trimoleculares Polymerisationsprodukt des Benzonitrils — das sogenannte **Kyaphenin**[1]

```
                        N
                      //  \
              C6H5—C         C—C6H5
C21H15N3  =        |         ||           —
                   N         N
                     \\   /
                       C—C6H5
```

entsteht aus dem Benzonitril durch Kochen mit Natrium oder mit Zinkäthyl, durch längere Einwirkung von kalter rauchender Schwefelsäure und darauf folgendes Fällen mit Wasser, ferner bei mancherlei Zersetzungen von Benzamidderivaten neben oder an Stelle von Benzonitril. Für seine Constitution beweisend ist die Synthese aus Cyanurchlorid und Jodbenzol unter der Einwirkung von Natrium:

$$[C_3N_3]Cl_3 + 3\,C_6H_5\cdot J + 3\,Na = 3\,NaCl + 3\,NaJ + [C_3N_3](C_6H_5)_3.$$

Kyaphenin bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 233°, ist sublimirbar, geruchlos, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heissem Alkohol und wird beim Kochen mit wässerigem oder alkoholischem Alkali nicht verändert.

Sehr bequem erhält man das Kyaphenin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzonitril, Benzoylchlorid und Chlorammonium — einen Process, welcher wahrscheinlich folgendermassen zu formuliren ist:

```
                                                  C—C6H5
                                                //      \
                                               N         Cl.AlCl3
2C6H5·CN + C6H5·CO·Cl + AlCl3  =                                      ,
                                               C         C:O
                                          C6H5/  \\N/      \C6H5

           C—C6H5                                 C—C6H5
         //      \                              //      \
        N         Cl                           N         N
        |                 + NH3  =             |                  + HCl + H2O.
        C         C:O                          C         C
   C6H5/  \\N/       \C6H5                C6H5/  \\N/      \C6H5
```

Lässt man Aluminiumchlorid auf Gemische von Benzonitril mit Acetylchlorid etc. wirken, so erhält man „gemischte Tricyanide", die dem Kyaphenin analog constituirt sind[2].

Benzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2$ — vgl. Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — gewinnt man leicht aus Benzoylchlorid durch Umsetzung mit Ammoniak[3]:

---

[1] CLOËZ, Ann. **115**, 23 (1860). — ENGLER, Ann. **133**, 146 (1865); **149**, 310 (1868). — FRANKLAND u. EVANS, Journ. Soc. **37**, 563 (1880). — A. W. HOFMANN, Ber. **1**, 198 (1868). — E. SCHMIDT, J. pr. [2] **5**, 60 (1872). — PINNER u. KLEIN, Ber. **11**, 5, 764 (1878). — KLASON, J. pr. [2] **35**, 83 (1887). — PINNER, Ber. **22**, 1610 (1889); **23**, 3821 (1890). — KRAFFT, Ber. **22**, 1760 (1889); **23**, 2389 (1890). — EITNER, Ber. **25**, 467 (1892). — EITNER u. KRAFFT, ebenda, 2263. — CLAUS, J. pr. [2] **51**, 399 (1895).

[2] KRAFFT u. v. HANSEN, Ber. **22**, 803 (1889). — KRAFFT u. KOENIG, Ber. **23**, 2382 (1890).

[3] LIEBIG u. WÖHLER, Ann. **3**, 268 (1832). — LEHMANN, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 404 (1892).

man verreibt 10 Thle. gepulvertes Ammoniumcarbonat mit 5 Thln. Benzoylchlorid, erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, zieht dann mit kaltem Wasser die Ammonsalze aus und krystallisirt das zurückbleibende Benzamid aus heissem Wasser um. Aus Benzonitril entsteht Benzamid durch Wasseraufnahme sehr leicht bei der Einwirkung von alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung[1]; Bildung aus Benzol vgl. S. 531. — Es stellt farblose Blättchen dar, ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leichter löslich und übt bei Kaltblütern, Vögeln, Kaninchen und Katzen eine narkotische Wirkung aus[2]. Es tritt ziemlich reichlich im Hundeharn nach Fütterung mit Benzaldehyd auf[3]. — Durch wasserentziehende Mittel wird es in Benzonitril übergeführt. Bei der Reduction[4] mit Natriumamalgam in saurer Lösung giebt es reichlich Benzylalkohol, in alkalischer Lösung neben wenig Benzylalkohol Dihydrobenzamid. Mit Chlorwasserstoff vereinigt es sich zu einer unbeständigen Verbindung[5,6]. — Von Interesse sind seine Metallverbindungen[5,7]. Benzamidnatrium $C_6H_5 \cdot CONHNa$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Benzamid in Benzol unter Wasserstoffentwickelung; man erhält es auch in glänzenden Blättchen beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Benzamid und Natriumäthylat und Verjagen des Alkohols; es kann durch Einwirkung von Alkylhalogenen oder alkylschwefelsauren Salzen in Alkylderivate des Benzamids $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHR$ übergeführt werden, woraus man folgern müsste, dass sein Natriumatom an Stickstoff gebunden sei, wenn man die Reaction als einfachen Austausch aufzufassen berechtigt wäre; durch Einwirkung von Jod in siedender Xylollösung entsteht in Folge einer eigenthümlichen Umlagerung Benzoylphenylharnstoff $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Quecksilberbenzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2Hg$ krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 222—224°, kann aus wässeriger Kalilauge unverändert umkrystallisirt werden, scheidet mit Aethylbromid kein Bromquecksilber ab, giebt dagegen mit Schwefelkohlenstoff schon bei niederer Temperatur Schwefelquecksilber und durch Erhitzen mit Trithioformaldehyd $C_3H_6S_3$ in heftiger Reaction Methylendibenzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH_2$. Benzamidsilber $C_6H_5 \cdot CONHAg$ — ein weisses, nicht deutlich krystallinisches Pulver, welches von kochendem Wasser zersetzt wird, — giebt mit Aethyljodid bei gewöhnlicher Temperatur in

---

[1] Radziszewski, Ber. **18**, 355 (1885). — Deinert, J. pr. [2] **52**, 431 (1895).

[2] Nebelthau, Chem. Centralbl. **1896** I, 263.

[3] R. Cohn, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 203 (1891).

[4] Guareschi, Ber. **7**, 1462 (1874). — Hutchinson, Ber. **24**, 174, 177 (1891).

[5] Dessaignes, Ann. **82**, 234 (1852).

[6] Pinner u. Klein, Ber. **11**, 10 (1878). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **30**, 122 (1884). — Vgl. auch Tilden u. Forster, Journ. Soc. **67**, 490 (1895).

[7] Oppenheim u. v. Czarnomsky, Ber. **6**, 1392 (1873). — Curtius u. Bender, Ber. **23**, 3038 (1890). — H. Schiff, ebenda, 1816. — Tafel u. Enoch, ebenda, 103, 1553. — Pulvermacher, Ber. **25**, 309 (1892). — Blacher, Ber. **28**, 433 2354 (1895).

glatter Reaction Benzimidoäthyläther $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ und scheint demnach die Constitution $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OAg$ — von der desmotropen Form des Benzamids[1] abgeleitet — zu besitzen; vgl. dazu Bd. I, S. 374, Bd. II, S. 187.

Dibenzamid[2,3] $(C_6H_5 \cdot CO)_2NH$ entsteht aus Benzonitril durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und darauffolgende Zersetzung der primär entstehenden Produkte — vgl. S. 551 — mit Wasser; auch bildet es sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumamid und auf Benzamidnatrium (s. S. 553). Es stellt dünne farblose Nadeln dar, schmilzt bei 148°, löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in Alkohol leicht. In wässeriger Natronlauge löst es sich sofort unter Salzbildung auf; lässt man aber die alkalische Lösung stehen, so tritt bald Spaltung in benzoësaures Natrium und Benzamid ein. Beim Erhitzen mit Alkohol wird es in Benzoësäureäthylester und Benzamid, bei der Destillation für sich in Benzoësäure und Benzonitril gespalten.

Tribenzamid[3,4] $(C_6H_5 \cdot CO)_3N$ entsteht neben Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamidnatrium, in kleiner Menge neben Benzamid und Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf trockenes Ammoniumcarbonat. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 207—208°, sublimirt unzersetzt und ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol etwas, in heissem Benzol leicht löslich.

Vom Benzamid leiten sich zahlreiche Derivate dadurch ab, dass die Wasserstoffatome der Amidgruppe durch Kohlenwasserstoffreste vertreten werden:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_3), \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2, \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \quad \text{etc.}$$

Benzanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Phenylbenzamid) — vgl. die Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — sei als eines der einfachsten und im Laboratorium häufig gebrauchten Derivate dieser Art genannt. Zur Darstellung erwärmt man eine Lösung von 18 g Anilin in 180 g trockenem Aether mit 42 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat am Rückflusskühler, lässt allmählich 28 g Benzoylchlorid zutropfen, destillirt nach mehrstündigem Erwärmen den Aether ab, fügt zum Rückstand Wasser und saugt das ungelöst bleibende Benzanilid ab. Interessant ist die Bildung des Benzanilids aus Benzophenonoxim durch die Beckmann'sche Umlagerung (vgl. S. 505—506):

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C-OH \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5-CO \\ | \\ NH-C_6H_5 \end{array};$$

vgl. auch S. 532 die Bildung aus Benzol, Phenylisocyanat und Aluminiumchlorid. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht Benzanilid in **Benzanilidimidchlorid** $C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot C_6H_5$ über, das aus Ligroïn in grossen Blättern krystallisirt, bei 39—40° schmilzt, bei etwa 310° unzersetzt siedet und mit Wasser wieder Benzanilid regenerirt (vgl. Bd. I, S. 373).

---

[1] Vgl. auch Lachmann, Chem. Centralbl. **1896 II**, 480.

[2] Baumert u. Landolt, Ann. **111**, 5 (1859). — Gumpert, J. pr. [2] **30**, 87 (1884). — Barth u. Senhofer, Ber. **9**, 975 (1876). — E. Fischer u. Troschke, Ber. **13**, 708 (1880). — Günther, Ann. **252**, 65 (1889). — Pinner, Ber. **22**, 1607 (1889). — Krafft, Ber. **23**, 2389 (1890). — Curtius u. Bender, ebenda, 3039. — Krafft u. Karstens, Ber. **25**, 452 (1892). — Langen, J. pr. [2] **51**, 403 Anm. (1895).

[3] M. Jaffé, Ber. **25**, 3120 (1892). — Blacher, Ber. **28**, 432 (1895).

[4] Curtius u. Bender, Ber. **23**, 3041 (1890).

Die in die Amidgruppe eingeführten Radicale können aber auch alkoholischen, aldehydischen oder sauren Charakter besitzen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \qquad C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Zu den Verbindungen solcher Art gehört eine physiologisch äusserst wichtige Substanz — die Hippursäure.

Hippursäure[1] $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist ein Benzoylderivat des Glykokolls (Bd. I, S. 830) und kann daher auch Benzoylglykokoll genannt werden. Sie ist schon 1776 im Harn der Kühe und Kameele entdeckt worden, aber erst 1829 von Liebig als eine eigenthümliche, von der Benzoësaure verschiedene Säure erkannt worden. Die Aufklärung ihrer Constitution verdankt man namentlich Untersuchungen von Dessaignes.

Hippursäure findet sich stets in erheblichen Mengen im Harn der Kräuterfresser. Man kann sie daher aus frischem (vgl. S. 537) Pferdeharn oder Rinderharn leicht gewinnen, indem man den Harn mit Kalkmilch aufkocht, filtrirt und das mit Salzsäure neutralisirte Filtrat auf ein

---

[1] Liebig, Pogg. **17**, 389 (1829). — Fehling, Ann. **28**, 48 (1838). — Bouis u. Ure, Berz. Jahresbericht **22**, 567 (1843). — Garrod, Wöhler u. Keller, Erdmann u. Marchand, Fownes, ebenda, **23**, 646 (1844). — H. Schwarz, Ann. **54**, 29 (1845); **75**, 190 (1850). — Gregory, Ann. **63**, 125 (1847). — Dauber, Ann. **74**, 202 (1850). Verdeil u. Dollfuss, Ann. **74**, 214 (1850). — Hutstein, Jb. **1851**, 453. — Dessaignes, Ann. **58**, 322 (1846); **87**, 325 (1853). Jb. **1857**, 367. — Limpricht u. Uslar, Ann. **88**, 133 (1853). — Schlossberger, Ann. **93**, 347 (1855). — Goessmann, Ann. **99**, 374 (1856); **100**, 69 (1856). — Kraut, Jb. **1858**, 573; **1863**, 348. — Weissmann, Jb. **1858**, 572. — Hallwachs, Ann. **106**, 164 (1858). — Henneberg, Stohmann u. Rautenberg, Ann. **124**, 181 (1862). — Thudichum, Jb. **1863**, 656. — J. Maier, Ann. **127**, 161 (1863). — Jazukowitsch, Ztschr. Chem. **1867**, 466. — Wanklyn u. Chapman, Jb. **1868**. 296. — Schultzen u. Naunyn, Ztschr. Chem. **1868**, 29. — Graebe u. Schultzen, Ann. **142**, 345 (1867). — Lautemann, Ann. **125**, 12 (1863). — Gorup, Ann. **125**, 217 (1863). — Hofmeister, Jb. **1873**, 870. — Weiske, Wildt u. Pfeiffer, Ber. **6**, 1410 (1873). — Bunge u. Schmiedeberg, Jb. **1877**, 975. — Hofmann, Jb. **1877**, 976. — v. Schröder, Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 323 (1879). — Salomon, ebenda, 365. — Conrad, J. pr. [2] **15**, 241 (1877). — E. Salkowski, Ber. **11**, 500 (1878). — Campani, ebenda, 1247. — E. u. H. Salkowski, Ber. **12**, 653 (1879). — Kochs, Jahresbericht f. Thierchemie **1879**, 314. — Jaarsveld u. Stockvis, Jb. **1879**, 980. — Weiske, ebenda, 979. — Stadelmann, ebenda, 982. — Löw, J. pr. [2] **19**, 309 (1879). — Hansen, Jahresbericht f. Thierchemie **1881**, 116. — Schotten, Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 68 (1883). — Curtius, Ber. **17**, 1662 (1884); **23**, 3025 (1890). J. pr. [2] **26**, 145 (1882); **52**, 243 (1894). — Baumann, Ztschr. f. physiol. Chem. **10**, 131 (1885). — Baum, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 456 (1885). Ber. **19**, 502 (1886). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 190 (1889). — Erlenmeyer jun., Ber. **22**, 792 (1889). — Ch. Fischer, Ztschr. f. physiol. Chem. **19**, 174 (1894). — Weiss, ebenda, **20**, 412 (1895). — Rügheimer, Ber. **22**, 1954 (1889). Ann. **287**, 67 (1895). — Reissert, Ber. **23**, 2245 (1890). — Weiss, Ber. **26**, 1700, 2641 (1893). — Rügheimer u. Kösel, ebenda, 2319. — Yoshimura, Chem. Centralbl. **1896 I**, 56. — Curtius u. Radenhausen, J. pr. [2] **52**, 436 (1895). — Götze u. Pfeiffer, Landwirthsch. Versuchs-Stationen **47**, 80 (1896).

kleines Volum eindampft; nach Zusatz von starker Salzsäure zu dem erkalteten Syrup scheidet sich die Hippursäure krystallinisch ab. Im Gegensatz zum Harn der Pflanzenfresser enthält der Harn der Fleischfresser nur sehr wenig Hippursäure; immerhin fehlt aber auch bei reiner Fleischfütterung resp. Hunger die Hippursäure nicht vollständig. Reichlich erscheint sie im Harn der Fleischfresser nach Eingabe von Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol oder anderen zur Benzoësäure in naher Beziehung stehenden Benzolderivaten; ebenso werden substituirte Benzoësäuren — Chlorbenzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. — im Organismus in die entsprechend substituirten Hippursäuren verwandelt und als solche durch den Harn ausgeschieden. Es findet mithin im Thierkörper eine Synthese der Hippursäure statt. Das hierfür nothwendige Glykokoll wird durch die Zersetzung von Eiweisskörpern geliefert; der Benzoylrest entstammt wahrscheinlich bei der normal gebildeten Hippursäure der Pflanzenfresser den aromatischen Verbindungen, welche mit der Pflanzennahrung aufgenommen und im Körper durch Oxydation der Seitenkette in Benzoësäure verwandelt werden, bei der normal gebildeten Hippursäure der Fleischfresser den Eiweisskörpern, welche durch Fäulnissprocesse aromatische Säuren liefern. Als Ort der Synthese ist beim Hunde von Bunge u. Schmiedeberg die Niere nachgewiesen worden.

Synthetisch kann die Hippursäure leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glykokoll nach der Schotten-Baumann'schen Reaction (S. 546) gewonnen werden. Da sie umgekehrt durch starke Mineralsäuren wieder in Benzoësäure und Glykokoll gespalten wird, so kann über ihre Constitution kein Zweifel sein. Sie krystallisirt in langen Säulen, schmilzt bei 190°, löst sich in 600 Thln. Wasser von 0°, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Wasser und Alkohol: K = 0·0222.

Füttert man Vögel mit Benzoësäure, so wird in den Excrementen keine Hippursäure, wohl aber eine ähnlich constituirte Substanz — die **Ornithursäure** $C_{19}H_{20}N_2O_4$ — ausgeschieden. Diese von M. Jaffé[1] untersuchte Säure, die in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, bei 182° schmilzt und selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, muss als das Dibenzoylderivat $(C_6H_5\cdot CO)_2N_2O_2C_5H_{10}$ einer „Ornithin“ genannten Base aufgefasst werden, welche die Zusammensetzung $C_5H_{12}N_2O_2$ einer Diamidovaleriansäure besitzt; denn sie wird beim Kochen mit Salzsäure zunächst in Benzoësäure und Monobenzoylornithin $C_{12}H_{16}N_2O_3$ gespalten, während sie bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure vollständig in Benzoësäure und Ornithin zerfällt.

Benzimidoäthyläther[2] $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ entsteht als salzsaures Salz $C_9H_{11}NO.HCl$ — prachtvolle, grosse, stark glasglänzende Prismen, die bei 118—120°,

[1] Ber. **10**, 1925 (1877); **11**, 406 (1878).

[2] Pinner, Ber. **16**, 1654 (1883); **17**, 185 (1884); **23**, 3820 (1890); **26**, 2126 (1893); **27**, 984 (1894). — Lossen, Ber. **17**, 1587 (1884). Ann. **252**, 176, 211 (1889). — Tafel u. Enoch, Ber. **23**, 105 (1890). — Bushong, Chem. Centralbl. **1896 II**, 243.

zunächst ohne zu schmelzen, unter Aufschäumen sich in Aethylchlorid und Benzamid zersetzen, dann bei 125° schmelzen — durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Benzonitril und Alkohol (vgl. Bd. I, S. 374); vgl. ferner S. 553—554 seine Bildung aus Benzamidsilber. Der freie Imidoäther ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, eigenthümlichem Geruch, wird bei −30° nicht fest und siedet bei 218° ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck. Durch Einwirkung von Hydroxylamin liefert er α- und β-Aethylbenzhydroximsäure (vgl. S. 561) neben Benzenylamidoxim (S. 562), durch Einwirkung von Ammoniak Benzenylamidin (s. unten).

Thiobenzamid $C_6H_5 \cdot CSNH_2$ — vgl. die Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — erhält man bequem und schnell, wenn man eine Mischung von 20 g Benzonitril, 60 ccm alkoholischem Ammoniak und 60 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoff sättigt und im verschlossenen Gefäss eine Stunde im Wasserbade erhitzt, darauf den Alkohol verjagt und aus Wasser umkrystallisirt. Es entsteht ferner quantitativ durch Erhitzen von Benzylamin mit Schwefel auf 180°:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2S = C_6H_5 \cdot CSNH_2 + H_2S$$

und (neben Thiobenzanilid) durch Erhitzen von Benzenylphenylamidin im Schwefelwasserstrom:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2S = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ S \end{cases} + H_2N \cdot C_6H_5,$$

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2S = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} S \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + NH_3.$$

Es geht durch Einwirkung von Hydroxylamin in Benzenylamidoxim (S. 562), durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung in Dibenzenylazosulfim über:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \quad HS \\ \quad + \\ SH \quad HN \end{cases}C \cdot C_6H_5 + J_4 = 4HJ + S + C_6H_5 \cdot C\begin{cases} N-S \\ N \end{cases}C \cdot C_6H_5.$$

Thiobenzanilid $C_6H_5 \cdot CSNH \cdot C_6H_5$ — vgl. die Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — kann durch Schmelzen von Benzanilid mit Schwefelphosphor oder durch Erhitzen von Benzylanilin mit Schwefel auf 220° leicht gewonnen werden. Auch entsteht es durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Phenylsenföl (neben Phenylsenfölsulfid, S. 197):

$$C_6H_6 + CSN \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CSNH \cdot C_6H_5.$$

Vgl. ferner über Bildung aus Imidchloriden und Amidinen sowie über das Verhalten S. 191—192.

Benzenylamidin $C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$ — vgl. die Tabelle Nr. 61 auf S. 548 — entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzimidoäther (vgl. Bd. I, S. 376—377). Die freie Base geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Ammoniakabspaltung in Kyaphenin und Benzonitril (vgl. S. 552) über. Ihre Salze sind gut krystallisirbar. Bemerkenswerth ist, dass auch das Nitrit $C_7H_8N_2.HNO_2 + H_2O$ beständig ist; dampft man eine neutrale Lösung des Chlorhydrats mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit auf dem Wasserbade ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man es in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen; beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt es in Benzonitril, Stickstoff und Wasser.

Bei der Einwirkung von Säuren auf das Nitrit entsteht das Benzenylamidinsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure $C_7H_6N_4O_2$ $\left(= C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N\cdot NO \\ \searrow N{-}N\cdot OH \end{smallmatrix} ?\right)$, aus welchem sich durch doppelte Umsetzung andere Salze dieser eigenthümlichen, im freien Zustand sehr unbeständigen Säure gewinnen lassen; diese Salze sind explosiv; reducirt man das Kaliumsalz mit Natriumamalgam, so entsteht Benzenyloxytetrazotsäure $C_7H_6N_4O$ und Benzenyltetrazotsäure $C_7H_6N_4$ $\left(= C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N{-}N \\ \searrow NH{-}N \end{smallmatrix}\right)$, vgl. Tetrazolgruppe.)

Zweifach substituirte Benzenylamidine $C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N\cdot R \\ \searrow NH\cdot R \end{smallmatrix}$ mit zwei ungleichen Radicalen können in zwei Structurfällen gedacht werden, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N\cdot C_6H_5 \\ \searrow NH\cdot C_7H_7 \end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow NH\cdot C_6H_5 \\ \searrow N\cdot C_7H_7 \end{smallmatrix}.$$

Doch entspricht diesen Formeln nur eine Verbindung, welche sich desmotrop verhält, indem sie z. B. bei der Aethylirung die beiden möglichen Aethylderivate:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N\cdot C_6H_5 \\ \searrow N\begin{smallmatrix} \nearrow C_2H_5 \\ \searrow C_7H_7 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N\begin{smallmatrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_2H_5 \end{smallmatrix} \\ \searrow N\cdot C_7H_7 \end{smallmatrix}$$

neben einander liefert[1] (vgl. Bd. I, S. 1023—1025; vgl. auch die ähnlichen Erscheinungen bei Diazoamidokörpern Bd. II, S. 344—345).

E. Hydroxylaminderivate der Benzoësäure.

Wenn Hydroxylamin mit Benzoësäure zu gleichen Molecülen unter Abspaltung von einem Molecül Wasser reagirt, so erscheinen für das Reactionsprodukt vier Formeln denkbar:

1) $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH_2$ 2) $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$

3) $C_6H_5 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow N\cdot OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ 4) $C_6H_5{-}C\begin{smallmatrix} \nearrow O{-} \\ {-}NH{-} \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$.

Wir kennen eine Verbindung, welche nach diesem Schema empirisch zusammengesetzt ist und aus Hydroxylamin zwar nicht durch Einwirkung von Benzoësäure selbst, wohl aber von Benzoylchlorid, Benzamid oder Benzoësäureester entsteht. Sie ist von Lossen entdeckt, sehr ausführlich untersucht und ihrer sauren Natur wegen **Benzhydroxamsäure**[2] genannt.

---

[1] v. Pechmann, Ber. **27**, 1699 (1894); **28**, 869, 2362 (1895).

[2] Lossen, Ann. **161**, 347 (1872); **175**, 257 (1874); **186**, 1 (1876); **252**, 170 (1889); **265**, 176 (1891); **281**, 169 (1894). Ber. **17**, 1587 (1884); **25**, 433 (1892); **27**, 1481 (1894). Chem. Centralbl. **1896 II**, 654. — Steiner, Ann. **178**, 225 (1875). — Waldstein, Ann. **181**, 385 (1876). — Lossen u. Zanni, Ann. **182**, 220 (1876). — Klein u. Trechmann, Ann.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass diese Verbindung noch die Hydroxylgruppe des Hydroxylamins intact enthält, und dass demnach die Formeln 1) und 4) ausgeschlossen sind. Denn der Aethyläther, welcher aus ihrem Kaliumsalz durch Einwirkung von Aethyljodid entsteht, wird durch verdünnte Säuren in Benzoësäure und Aethoxylamin $C_2H_5 \cdot O \cdot NH_2$ (vgl. Bd. I, S. 250) gespalten, entsteht wiederum aus Benzoylchlorid und Aethoxylamin und kann daher nur eine der beiden Formeln

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5 \qquad \text{oder} \qquad C_6H_5 \cdot C\begin{cases} N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ OH \end{cases}$$

besitzen.

Die beiden noch übrig bleibenden Formeln 2) und 3) können durch den Bindungswechsel eines Wasserstoffatoms in einander übergehen:

$$C_6H_5{-}C\begin{cases} N(OH)H \\ O \end{cases} \longrightarrow C_6H_5 \cdot C\begin{cases} N(OH) \\ OH \end{cases}$$

und stehen daher zu einander in einem analogen Verhältniss, wie die beiden möglichen Formeln vieler Verbindungen, welche die Erscheinung der Desmotropie (vgl. Bd. I, S. 1023—1025) zeigen. Welche derselben der bekannten Benzhydroxamsäure zukommt, ist aus dem Verhalten der letzteren nicht mit voller Bestimmtheit zu entnehmen. Bei directer Einführung eines Alkyl- oder Acyl-Restes wird das Wasserstoffatom der Hydroxylamin-Hydroxylgruppe vertreten, und es entstehen Derivate (Benzhydroxamsäure-Aether bezw. -Ester), für welche wiederum zwei desmotrope Formeln:

$$C_6H_5{-}C\begin{cases} N(O \cdot R)H \\ O \end{cases} \longrightarrow C_6H_5{-}C\begin{cases} N(O \cdot R) \\ OH \end{cases}$$

zur Wahl stehen.

Wird jetzt indess auch das „bewegliche" Wasserstoffatom durch ein Radical vertreten, so ist Desmotropie nicht mehr möglich. Es zeigt sich nun, dass die Verbindungen von der Structur $C_6H_6{-}C\begin{cases} N \cdot OR \\ O \cdot R \end{cases}$ meist in isomeren Modificationen auftreten, ebenso die durch Verseifung daraus erhältlichen Verbindungen von der Structur $C_6H_5{-}C\begin{cases} N \cdot OH \\ O \cdot R \end{cases}$,

---

186, 104 (1876). — GÜRKE, Ann. **205**, 279 (1880). — PIEPER, Ann. **217**, 1 (1882). — PINNER, Ber. **17**, 185, 1589 (1884). — TIEMANN u. KRÜGER, Ber. **17**, 1689 (1884); **18**, 727 (1885). — JEANRENAUD, Ber. **22**, 1272 (1889). — C. HOFFMANN, ebenda, 2856. — MINUNNI, Ber. **22**, 3070 (1889); **24** Ref., 152 (1891). — TIEMANN, Ber. **24**, 3447 (1891). — WERNER, Ber. **25**, 27 (1892); **26**, 1561, 1567 (1893); **29**, 1146 (1896). — MINUNNI u. ORTOLEVA, Ber. **26** Ref., 939 (1893). — HANTZSCH, Ber. **27**, 1256 (1894). — WERNER u. BUSS, Ber. **27**, 2193 (1894). — WERNER u. SUBAK, Ber. **29**, 1153 (1896). — NEF, ebenda, 1218. — BAMBERGER, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich **41**, 177 (1896).

bei welchen gleichfalls die Ursache der Desmotropie nicht mehr vorhanden ist. Es empfiehlt sich, nach einem Vorschlage von WERNER diese Verbindungen, deren Structur eindeutig als dem Oximtypus angehörig bestimmt werden kann, auch in der Benennung als „Derivate der Benzhydroximsäure" zu kennzeichnen. Die Isomeriefälle, die bei diesen Benzhydroximsäurederivaten beobachtet sind, erscheinen analog der Isomerie bei unsymmetrischen Ketoximen und können im Sinne der HANTZSCH-WERNER'schen Theorie (vgl. S. 502 ff.) stereochemisch gedeutet werden, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ OH-N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ N-O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O-N \end{array} .$$

Benzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO_2NH_2$ wird am bequemsten durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat erhalten. Sie bildet farblose Blättchen, schmilzt bei 124—125°, zersetzt sich bei höherer Temperatur plötzlich und stürmisch, löst sich in 44·5 Thln. Wasser von 6°, sehr leicht in Alkohol, reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit dunkelkirschrother Farbe auflöst. Ihr Aethyläther (vgl. S. 559) schmilzt bei 64—65°.

Dibenzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Benzhydroxamsäurebenzoylester) entsteht neben Benzhydroxamsäure bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin, ferner durch Benzoylirung von Benzhydroxamsäure. Sie schmilzt bei 159°, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und reagirt sauer. Durch überschüssiges Alkali wird sie in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure gespalten. Die Lösung der neutralen Alkalisalze dagegen giebt beim Stehen oder Erwärmen neben Benzoësäure Kohlensäure und Diphenylharnstoff:

$$2\begin{array}{c} C_6H_5-C-OH \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O-N \end{array} + H_2O = 2C_6H_5\cdot CO\cdot OH + (C_6H_5\cdot NH)_2CO + CO_2;$$

diese eigenthümliche Reaction erscheint verständlich, wenn man annimmt, dass durch eine BECKMANN'sche Umlagerung (vgl. S. 505—506) der Benzhydroxamsäure:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-OH \\ \| \\ OH-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH-C-OH \\ \| \\ C_6H_5-N \end{array} = C_6H_5\cdot N:CO + H_2O$$

Phenylisocyanat entsteht, das sich mit Wasser zu Diphenylharnstoff umsetzt (vgl. S. 195):

$$2C_6H_5\cdot N:CO + H_2O = (C_6H_5\cdot NH)_2CO + CO_2.$$

Beim Erhitzen zerfällt Dibenzhydroxamsäure thatsächlich grösstentheils in Phenylisocyanat und Benzoësäure:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-OH \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CO\cdot O-C-OH \\ \| \\ C_6H_5-N \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot OH \\ + C_6H_5\cdot N:CO. \end{array}$$

Das Silbersalz liefert durch Einwirkung von Aethyljodid neben einander zwei iso-

mere **Aethyläther** (vgl. S. 559—560) vom Schmelzpunkt 58° und 63°, welche bei höherer Temperatur in Benzonitril, Benzoësäure und Acetaldehyd zerfallen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C—O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O—N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CO\cdot O—C—O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5—N \end{array}$$

$$= C_6H_5\cdot CO\cdot OH + C_2H_4O + C_6H_5\cdot NC \text{ (bezw. } C_6H_5\cdot CN).$$

Die Structur dieser Aether kann nicht zweifelhaft sein, da sie sich unter dem Einfluss wässeriger Säuren in Benzoësäure, Benzoësäure**ester** und Hydroxylamin spalten:

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases} O\cdot C_2H_5 \\ N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ + H_2N\cdot OH \end{array} + OH\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Die mit der Dibenzhydroxamsäure structurisomere, sehr unbeständige **Dibenzhydroximsäure** $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ entsteht durch Umsetzung von Benzhydroximsäurechlorid (vgl. unten) mit Silberbenzoat, schmilzt — frisch dargestellt — bei 95° und verwandelt sich beim Aufbewahren spontan in Dibenzhydroxamsäure.

Zwei isomere **Aethylbenzhydroximsäuren** $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (vgl. die Raumformeln auf S. 560) — α vom Schmelzpunkt 53·5°, löslich in 74·2 Thln. Petroläther vom specifischen Gewicht 0·652; β vom Schmelzpunkt 68°, löslich in 45 Thln. Petroläther, weniger löslich in Kalilauge als α — entstehen durch Verseifung der entsprechenden isomeren Dibenzhydroxamsäureäthyläther (vgl. oben) mit Kalilauge oder alkoholischem Ammoniak, sowie neben einander bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidoäthyläther (S. 556—557). Ihre Structur ergiebt sich daraus, dass sie durch verdünnte Säuren in Hydroxylamin und Benzoësäureester gespalten, durch Ammoniak unter Abspaltung von Alkohol in Benzenylamidoxim (S. 562) übergeführt werden.

Tribenzhydroxylamin $C_{21}H_{15}NO_4$ entsteht in drei isomeren Modificationen (Schmelzpunkte: α 100°, β 141—142°, γ 112°) bei der Benzoylirung von Dibenzhydroxamsäure. Alle drei Modificationen geben beim Destilliren Phenylisocyanat und Benzoësäureanhydrid; die α- und γ-Verbindung gehen durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in die β Verbindung über. Die Verbindungen könnten den Formeln

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C—O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N—O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5—C—O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O—N \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CO \\ C_6H_5\cdot CO \end{array}\!\!>N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$$

entsprechen; doch liegen für diese Auffassung noch keine Beweise vor.

Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5\cdot C\begin{cases} Cl \\ N\cdot OH \end{cases}$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Benzaldoxim (S. 511—512), bildet derbe Prismen, schmilzt bei 48°, liefert durch Einwirkung von Ammoniak Benzenylamidoxim (s. S. 562), durch Einwirkung von wässeriger Sodalösung Benzildioximhyperoxyd:

$$2\begin{array}{c} C_6H_5—C—Cl \\ \| \\ N\cdot OH \end{array} - 2HCl = \begin{array}{c} C_6H_5—C———C—C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ N\cdot O—O\cdot N \end{array};$$

bei letzterer Reaction tritt als Zwischenprodukt ein öliger Körper von stark reizendem Geruch (vielleicht $C_6H_5\cdot C:N:O$?) auf. **Benzenyläthoximchlorid** $C_6H_5\cdot C\begin{cases} Cl \\ N\cdot O\cdot C_2H_5 \end{cases}$ — unzersetzt destillirbares Oel — wird aus Benzenylamidoximäthyläther $C_6H_5\cdot C\begin{cases} NH_2 \\ N\cdot O\cdot C_2H_5 \end{cases}$ durch Einwirkung von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung ge-

wonnen. In analoger Weise entsteht aus Benzenylamidoximglykolsäure $C_6H_5 \cdot C\langle^{NH_2}_{N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$ die Verbindung $C_6H_5 \cdot CCl(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$, welche in zwei Modificationen — vermuthlich den Raumformeln:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-Cl \\ \| \\ N-O \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-Cl \\ \| \\ CO_2H \cdot CH_2 \cdot O-N \end{array}$$

entsprechend — erhalten wurde.

Benzenylamidoxim[1] $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ — von Tiemann entdeckt und mit seinen Schülern eingehend untersucht (vgl. Bd. I, S. 378) — entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzonitril, Thiobenzamid (S. 557), Benzenylamidin (S. 557) oder Benzimidoäther (S. 556), durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylbenzhydroximsäure (S. 561) oder Benzhydroximsäurechlorid (S. 561). Es krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in decimeterlangen, flachen Prismen, schmilzt bei 79—80° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig, in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht löslich. Bei raschem Erhitzen werden Benzonitril und Ammoniak abgespalten. Eisenchlorid färbt seine Lösungen tief roth. Es verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, mit Basen zu wenig beständigen Metallsalzen, welche durch Kohlensäure zersetzt werden. Aus den Metallsalzen entstehen durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden die unzersetzt destillirbaren Aether des Benzenylamidoxims $C_6H_5 \cdot C(NH_2)(:N \cdot OR)$, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung unter Stickstoffentwickelung in Benzenylalkoximchloride (s. S. 561—562) übergehen:

$$C_6H_5 \cdot C\langle^{N \cdot OR}_{NH_2} + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5 \cdot C\langle^{N \cdot OR}_{Cl} + NaCl + N_2 + 2H_2O,$$

während Benzenylamidoxim selbst durch Einwirkung von salpetriger Säure Benzamid unter Entwickelung von Stickoxydul liefert (vgl. Bd. I, S. 378—379). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzenylamidoxim entsteht der Benzoylester $C_6H_5 \cdot C\langle^{N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5}_{NH_2}$, welcher beim Erwärmen über den Schmelzpunkt (140°) oder beim Behandeln mit wasserentziehenden Agentien in Dibenzenylazoxim $C_6H_5 \cdot C\langle^{N-O}_{N}\rangle C \cdot C_6H_5$ (s. dort) übergeht. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Eisessiglösung des Benzenylamidoxims entstehen „Hydrazoximamido-Verbindungen", z. B.:

$$6\,C_6H_5 \cdot C\langle^{N \cdot OH}_{NH_2} + 4Br = 2\,C_6H_5 \cdot C\langle^{N \cdot O}_{NH}\rangle C\langle^{C_6H_5}_{NH_2 \,.\, HBr}$$
$$+ 2\,C_6H_5 \cdot C\langle^{N \cdot OH}_{NH_2 \,.\, HBr} + N_2O + H_2O.$$

---

[1] Tiemann, Ber. **17**, 128 (1884); **19**, 1668 (1886); **22**, 2412, 3124 (1889); **24**, 436, 3453, 4162, 4176 (1891). — Pinner, Ber. **17**, 185 (1884). — Tiemann u. Krüger, Ber. **17**, 1685 (1884). — Krüger, Ber. **18**, 1053 (1885). — O. Schulz, ebenda, 1080. — Tiemann u. Naegeli, ebenda, 1086. — Lossen, Ann. **252**, 178, 189 (1889); **281**, 279 (1894). Chem. Centralbl. **1896 II**, 655. — Nordenskjöld, Ber. **23**, 1462 (1890). — Craven, Ber. **24**, 385 (1891). — H. Koch, ebenda, 394. — Pinnow, ebenda, 4171. — Bamberger, Ber. **27**, 161 (1894). — Werner, ebenda, 1656. — Werner u. Buss, ebenda, 2197. — Werner u. Sonnenfeld, ebenda, 3350. — Krümmel, Ber. **28**, 2227 (1895). — Werner u. Gemeseus, Ber. **29**, 1161 (1896).

Durch Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid oder Phosphorpentachlorid entsteht neben anderen Produkten Monophenylharnstoff durch „Beckmann'sche Umlagerung" (vgl. S. 560):

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-NH_2 \\ \| \\ OH-N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} OH-C-NH_2 \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix} = \begin{matrix} CO-NH_2 \\ | \\ C_6H_5-NH \end{matrix} .$$

F. Diamidderivate der Benzoësäure.

Benzoylhydrazin[1] $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (Benzhydrazid) wird durch Einwirkung von Diamidhydrat $N_2H_4 . H_2O$ auf Benzoësäureester, Benzamid oder Benzoylchlorid erhalten, bildet silberglänzende, farblose Tafeln, schmilzt bei 112·5°, ist ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Wasser, schwieriger in Aether und Benzol löslich, reducirt Fehling'sche Lösung oder ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, wird durch verdünnte Säuren sehr allmählich in seine Componenten zerlegt und ist gegen Alkalien noch beständiger. Bei schnellem Erhitzen siedet es fast unzersetzt; durch längeres Erwärmen auf 180° wird es allmählich unter Gasentwickelung und Bildung von Dibenzoylhydrazin zersetzt. Mit p-Nitrodiazobenzol combinirt es sich in essigsaurer Lösung zu einem Buzylenderivat (vgl. S. 349—350) $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (citronengelber, nicht umkrystallisirbarer Niederschlag), das beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in Benzamid und p-Nitrodiazobenzolimid zerfällt. **Symmetrisches Dibenzoylhydrazin**[2] $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ entsteht aus Benzoylhydrazin, wie eben erwähnt, durch Erwärmen, ferner schon in der Kälte durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Jod oder Quecksilberoxyd:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \end{matrix} + 4\,J = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \end{matrix} + 4\,HJ + N_2 ;$$

es bildet sehr kleine seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 233°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, hat nur schwach reducirende Eigenschaften, löst sich in verdünnten Alkalien und wird durch letztere nur schwierig angegriffen.

Symmetrisches Benzoylphenylhydrazin[3] $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. auch S. 313—314) — durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Benzamid auf Phenylhydrazin erhältlich — schmilzt bei 168° bis 170°, löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in verdünnter warmer Kalilauge und wird daraus durch Säuren wieder gefällt, reducirt heisse Fehling'sche Lösung und giebt in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid Violettfärbung.

---

[1] Curtius, Ber. **23**, 3023 (1890). — Struve, J. pr. [2] **50**, 295 (1884). — v. Pechmann, Ber. **29**, 2167 (1896).

[2] Curtius, Ber. **23**, 3029 (1890). J. pr. [2] **52**, 219 (1895). — Struve, J. pr. [2] **50**, 299 (1894). — Borissow, Ztschr. f. physiol. Chem. **19**, 505 (1894).

[3] E. Fischer, Ann. **190**, 125 (1877). — Just, Ber. **19**, 1203 (1886). — Reissert, Ber. **23**, 2244 (1890). — Minunni, Ber. **24 Ref.**, 152 (1891); **26 Ref.**, 56 (1893). — Bamberger, Ber. **27**, 162 (1894). — v. Pechmann, ebenda, 322. — v. Pechmann u. Runge, ebenda, 1696. — v. Pechmann u. Seeberger, ebenda, 2121. — Holleman u. Antusch, Rec. trav. chim. **13**, 291 (1894). — Vanino u. Thiele, Ber. **29**, 1725 (1896).

Ueber amidinartige Diamidderivate der Benzoësäure, wie

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases} NH \\ NH\cdot NH_2 \end{cases} \quad : \quad \text{Benzenylhydrazidin etc.,}$$

vgl. die Originalliteratur[1].

Zu den letzteren steht das **Formazylbenzol**[2] oder **Phenylformazyl** $C_6H_5\cdot C\begin{cases} N:N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{cases}$ (vgl. S. 334—337) in naher Beziehung. Es entsteht durch Combination von Diazobenzol mit Benzalphenylhydrazon (S. 514), wie auch in anderen Processen, bildet rothe Blättchen von grünlichem Metallglanz, schmilzt bei 173·5°, ist leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in Alkohol und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll dunkelblaugrüner Farbe.

G. Stickstoffwasserstoffderivat der Benzoësäure.

Benzoylazoimid[3] $C_6H_5\cdot CO\cdot N\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases}$ (Benzazid) — von Curtius entdeckt — entsteht aus Benzoylhydrazin durch Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\diagup^{NH_2} + \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\rangle N = 2\,H_2O + C_6H_5\cdot CO{-}N\begin{cases} N \\ \vdots \\ N \end{cases},$$

bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 32°, riecht intensiv nach Benzoylchlorid, ist giftig und explodirt beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Benzoësäure und Stickstoffalkalimetall:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot N_3 + 2\,KOH = C_6H_5\cdot CO\cdot OK + KN_3 + H_2O;$$

diese Reaction führte Curtius zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure. Sehr eigenthümlich verlaufen einige Reactionen des Benzoylazoimids, bei denen zwei Stickstoffatome abgespalten werden, während das dritte sich zwischen den Benzolkern und das Carbonyl drängt; so entsteht durch gelindes Erwärmen in alkoholischer Lösung unter stürmischer Stickstoffentwickelung das Phenylurethan (S. 199):

$$C_6H_5\cdot CO\cdot N_3 + C_2H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + N_2 \text{ (vgl. S. 167),}$$

durch Kochen mit Wasser der Diphenylharnstoff (S. 199):

$$\begin{aligned} 2\,C_6H_5\cdot CO\cdot N_3 + 2\,H_2O &= 2\,C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot OH + 2\,N_2 \\ &= (C_6H_5\cdot NH)_2CO + CO_2 + H_2O + 2\,N_2. \end{aligned}$$

---

[1] Pinner, Ber. **26**, 2126 (1893); **27**, 984 (1894). — Pinner u. Caro, Ber. **27**, 3273 (1894). — Curtius u. Dedichen, J. pr. [2] **50**, 256 (1894). — v. Pechmann, Ber. **28**, 2372 (1895).

[2] Pinner, Ber. **17**, 184 (1884). — W. Wislicenus, Ber. **25**, 3456 (1892). — Bamberger, Ber. **27**, 161 (1894). — v. Pechmann, ebenda, 1690.

[3] Curtius, Ber. **23**, 3024, 3029 (1893); **24**, 3342 (1891); **27**, 778 (1894). J. pr. [2] **50**, 286 (1894); **52**, 210 (1895). — Struve, J. pr. [2] **50**, 296 (1894). — Curtius u. T. S. Hofmann, J. pr. [2] **53**, 513 (1896).

Diese Reactionen erinnern an die HOFMANN'sche Umlagerung der bromirten Säureamide (vgl. Bd. I, S. 371) und an die BECKMANN'sche Umlagerung der Oxime (vgl. S. 505—506, vgl. auch S. 560, 563).

V. Derivate, welche durch Eintritt von Substituenten in den Benzolkern entstehen.

Substitutionsprodukte der Benzoësäure oder ihrer Homologen werden in der Regel nach einer der folgenden Methoden gewonnen:

1) Durch directe Substitution der Säuren, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CO_2H + Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO_2H + HBr$$
$$C_6H_5\cdot CO_2H + HNO_3 = C_6H_4(NO_2)\cdot CO_2H + H_2O.$$

2) Durch Oxydation substituirter Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 106—107, 534), z. B.:

$$C_6H_3(NO_2)_2\cdot CH_3 + 3O = C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H + H_2O.$$

Als Oxydationsmittel wendet man zweckmässig Salpetersäure, Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium[1] an. Chromsäure ist für diesen Zweck bei orthosubstituirten Kohlenwasserstoffen meist nicht verwendbar, bewirkt vielmehr eine vollständige Verbrennung der Substanz (vgl. S. 107).

3) Durch Anwendung der SANDMEYERschen Reaction (S. 293) auf substituirte Anilinbasen[2], z. B.:

$$C_6H_3Br_2\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_3Br_2\cdot N_2Cl \longrightarrow C_6H_3Br_2\cdot CN \longrightarrow C_6H_3Br_2\cdot CO_2H.$$

Eine Anzahl von substituirten Benzoësäuren ist mit den zugehörigen Amiden in der Tabelle Nr. 62 auf S. 566 zusammengestellt.

Ueber das Verhalten der Carboxylgruppe in den substituirten Benzoësäuren vgl. auch S. 542 ff.

Citate zu der Tabelle Nr. 62 auf S. 566: [1] CHIOZZA, Ann. **83**, 317 (1852). — [2] KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. **115**, 183, 194 (1860). — [3] REICHENBACH u. BEILSTEIN, Ann. **132**, 311, 314, 316 (1864). — [4] HÜBNER u. BIEDERMANN, Ann. **147**, 257 (1868). — [5] KEKULÉ, Ann. **117**, 145 (1860). — [6] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 255 ff. (1889). — [7] LIMPRICHT u. v. USLAR, Ann. **102**, 259, 264 (1857). — [8] BEILSTEIN, Ann. **179**, 288 Anm. (1875). — [9] HÜBNER u. UPMANN, Ztschr. Chem. **1870**, 293. — [10] HÜBNER, WILKENS u. RACH, Ann. **222**, 192 (1883). — [11] v. RICHTER, Ber. **4**, 459 (1871). — [12] GRAEBE, Ann. **276**, 54 (1893). — [13] V. MEYER, Ber. **3**, 363 (1870). — [14] STENHOUSE, Ann. **55**, 1 (1845). — [15] FIELD, Ann. **65**, 54 (1848). — [16] OTTO, Ann. **122**, 143, 157 (1861). — [17] WROBLEWSKI, Ann. **168**, 156, 200 (1873). — [18] DEMBEY, Ann. **148**, 222 (1868). — [19] BEILSTEIN u. SCHLUN, Ann. **133**, 239 (1864). — [20] HÜBNER u. WEISS, Ber. **6**, 175 (1873). — [21] HÜBNER, Ann. **222**, 72, 92, 100, 111 (1883). — [22] GRIESS, Ann. **117**, 14, 22, 25 (1861); **135**, 123 (1865). — [23] BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. **139**, 335 (1866). — [24] PAAL, Ber. **24**, 3059 (1891). — [25] EMMERLING, Ber. **8**,

---

[1] Vgl. NOYES, Ber. **16**, 52 (1883).

[2] Vgl.: SANDMEYER, Ber. **18**, 1492 (1885). — V. MEYER u. SUDBOROUGH, Ber. **27**, 1584 (1894).

Tabelle Nr. 62.

Formel	Name	Stellung der Substituenten (CO_2H in 1)	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Amids
$C_6H_4Cl \cdot CO_2H$	Ortho-Chlorbenzoësäure [1—13.19.120.158]	2	138°	139°
"	Meta- " [2.6.7.11.14—22]	3	153°	133°
"	Para- " [6.19.23.25—27.101]	4	234°	170°
$C_6H_4Br \cdot CO_2H$	Ortho-Brombenzoësäure [6.11.12.28—33.47]	2	150°	156°
"	Meta- " [6.11.17.21.22.33—47]	3	155°	151°
"	Para- " [31.39.47—51.178]	4	251°	186°
$C_6H_4J \cdot CO_2H$	Ortho-Jodbenzoësäure [52—58.178]	2	162°	183°
"	Meta- " [22.44.59—65.178]	3	186°	—
"	Para- " [65—70.178]	4	265°	—
$C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$	Ortho-Nitrobenzoësäure [6.33.45.71—73.75—87.181]	2	148°	174°
"	Meta- " [3.6.15.21.33.43.45.71.73—77.79.80.88—99.181]	3	141°	143°
"	Para- " [6.23.46.73.75—77.80—88.93.95.96.99—101.103—107.181.166]	4	240°	198°
$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$	Dinitrobenzoësäure [21.63.108—115]	3·5	205°	183°
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CO_2H$	Trinitrobenzoësäure [112.114.116—119.179]	2·4·6	210°	—
$C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2H$	Ortho-Amidobenzoësäure [6.21.40.71.73.75.76.121—130.135.174—176]	2	145°	108°
"	Meta- " [3.4.6.40.73—75.89.94.95.101.113.127—129.132—144.150.174.176]	3	174°	78—79°
"	Para- " [6.73.75.95.100—102.128.129.146—151.176]	4	186°	178—179°
$N_2O(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$	Ortho-Azoxybenzoësäure [77.152—156.177]	2·2′	237—240°	—
"	Meta- " [153.156—159]	3·3′	320°	—
"	Para- " [159]	4·4′	—	—
$N_2(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$	Ortho-Azobenzoësäure [76.160—162]	2·2′	237°	—
"	Meta- " [76.77.145.156.158.163.164]	3·3′	—	—
"	Para- " [76.77.95.102.156.164—168]	4·4′	—	—
$N_2H_2(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$	Ortho-Hydrazobenzoësäure [153.154.177]	2·2′	205°	—
"	Meta- " [145.168.169]	3·3′	—	—
"	Para- " [95.166]	4·4′	—	—
$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	Ortho-Azobenzolcarbonsäure [24.170.171]	2	95°	—
"	Meta- " [171]	3	166—167°	—
"	Para- " [171—173]	4	237—238°	—

880 (1875). — [26] C. Müller, Ztschr. Chem. **1869**, 137. — [27] Ullmann, Ber. **28 Ref.**, 379 (1895). — [28] Rahlis, Ann. **198**, 99 (1879). — [29] Zincke, Ber. **7**, 1502 (1874). — [30] Heidenreich u. V. Meyer, Ber. **25**, 2188 (1892). — [31] Schotten, Ber. **21**, 2249, 2251 (1888). — [32] Schöpff, Ber. **23**, 3437 (1890). — [33] V. Meyer, Ber. **28**, 1265 (1895) — [34] Friedburg, Ann. **158**, 19 (1870). — [35] Péligot, Ann. **28**, 246 (1838). — [36] Angerstein, Ann. **158**, 1 (1869). — [37] Reinecke, Ztschr. Chem. **1865**, 116; **1866**, 367; **1869**, 109. — [38] Wurster, Ann. **176**, 149 (1875). — [39] Hübner, Ohly u. Philipp, Ann. **143**, 233, 247 (1867). — [40] Hübner u. Petermann, Ann. **149**, 129, 148 (1868). — [41] Barth, Ann. **159**, 235 (1871). — [42] Ador u. V. Meyer, Ann. **159**, 15 (1871). Ber. **4**, 260 (1871). — [43] Schützenberger u. Sengewald, Compt. rend. **54**, 197 (1862). — [44] v. Richter, Ztschr. Chem. **1869**, 456. — [45] Sandmeyer, Ber. **18**, 1492 (1885). — [46] Engler, Ber. **4**, 707 (1871). — [47] Sudborough, Journ. Soc. **67**, 590 (1895). — [48] Jackson u. Rolfe, Ber. **20 Ref.**, 524 (1887). — [49] Fittig u. König, Ann. **144**, 283 (1867). — [50] Errera, Gazz. chim. **17**, 209 (1887). — [51] Weith u. Landolt, Ber. **8**, 717 (1875). — [52] Gümbel, Ber. **26**, 2473 (1893). — [53] v. Richter, Ber. **4**, 553 (1871). — [54] Griess, ebenda, 521. — [55] Kekulé, Ber. **7**, 1007 (1874). — [56] Wachter, Ber. **26**, 1744 (1893). — [57] V. Meyer u. Wachter, Ber. **25**, 2632 (1892). — [58] Ostwald, Ber. **26**, 1359 (1893). — [59] Griess, Ann. **113**, 336 (1859). — [60] Peltzer, Ann. **136**, 200 (1865). — [61] Grothe, J. pr. [2] **18**, 324 (1878). — [62] Cunze u. Hübner, Ann. **135**, 108 (1865). — [63] Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 387, 389 (1890). — [64] Birnbaum u. Reinherz, Ber. **15**, 456 (1882). — [65] Allen, Ber. **26**, 1739 (1893). — [66] Körner, Ztschr. Chem. **1868**, 327. — [67] Willgerodt, Ber. **27**, 2331 (1894). — [68] Schmidt u. Schulz, Ann. **207**, 333 (1881). — [69] Beran, Ber. **18**, 137 Anm. (1885). — [70] Hübner u. Glassner, Ber. **8**, 562 (1875). — [71] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **163**, 134 (1872). — [72] Griess, Ann. **166**, 129 (1872). — [73] Widnmann, Ann. **193**, 202 (1878). — [74] Ernst, Jb. **1860**, 299. — [75] Oechsner de Coninck, Ann. ch. [7] **4**, 528 (1894). — [76] Hostmann, Cöthener Chem. Ztg. **17**, 1099 (1893). — [77] Löb, Chem. Centralbl. **1896 I**, 902. — [78] Reissert, Ber. **23**, 2244 (1890). — [79] Biltz, Ber. **25**, 2541 (1892). — [80] Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. **8**, 173 (1889). — [81] Griess, Ber. **10**, 1870 (1877). — [82] Noyes, Ber. **16**, 53 (1883). — [83] Nölting, Ber. **17**, 385 (1884). — [84] Monnet, Reverdin u. Nölting, Ber. **12**, 443 (1879). — [85] Claus u. Lade, Ber. **14**, 1168 (1881). — [86] Baerthlein, Ber. **10**, 1713 (1877). — [87] Bischoff u. Siebert, Ann. **239**, 109 (1887). — [88] Mulder, Ann. **34**, 297 (1840). — [89] Gerland, Ann. **91**, 185 (1854). — [90] Bertagnini, Ann. **78**, 101 (1851). — [91] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **155**, 25 (1870). — [92] Naumann, Ann. **133**, 205 (1864). — [93] Sokolow, Jb. **1864**, 343. — [94] Chancel, Jb. **1849**, 327, 358, 359. — [95] Reichenbach u. Beilstein, Ann. **132**, 137 (1864). — [96] Griess, Ber. **8**, 526 (1875). — [97] L. Liebermann, Ber. **10**, 862 (1877). — [98] Tafel u. Enoch, Ber. **23**, 1550 (1890). — [99] Ladenburg, Ber. **8**, 536 (1875). — [100] G. Fischer, Ann. **127**, 137 (1863). — [101] Beilstein u. Wilbrand, Ann. **128**, 257 (1863). — [102] Beilstein u. Geitner, Ann. **139**, 1 (1866). — [103] Schlosser u. Skraup, Monatsh. **2**, 519 (1881). — [104] Körner, Compt. rend. **69**, 477 (1869). — [105] Rosenstiehl, ebenda, 762. — [106] Michael u. Norton, Ber. **10**, 580 (1877). — [107] Halberstadt, Ber. **14**, 907 (1881). — [108] Cahours, Jb. **1847/48**, 533. — [109] Staedel, Ann. **217**, 194 (1882). — [110] Muretow, Ztschr. Chem. **1870**, 641. — [111] Michler, Ann. **175**, 152 (1874). — [112] V. Meyer, Ber. **27**, 3153 (1894); **28**, 3200 (1895); **29**, 838, 849 (1896). — [113] Voit, Ann. **99**, 100 (1856). — [114] Tiemann u. Judson, Ber. **3**, 223 (1870). — [115] Shukoff, Ber. **28**, 1800 (1895). — [116] Chem. Fabrik Griesheim, Ber. **28 Ref.**, 81, 125 (1895). — [117] V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 1581 (1894). — [118] Lepsius, ebenda, 1635. — [119] V. Meyer u. Erb, Ber. **29**, 1399 (1896). — [120] Tiemann, Ber. **24**, 709 (1891). — [121] Bedson, Journ. Soc. **37**, 752 (1880). — [122] Hayduck, Ann. **172**, 207 (1874). — [123] Kolbe, J. pr. [2] **30**, 124, 472 (1884). — [124] Hinsberg u. Rosenzweig, Ber. **27**, 3254 (1894).

— [125] J. Fraenkel u. Spiro, Ber. **28**, 1685 (1895). — [126] Lassar Cohn, Ann. **205**, 302 (1880). — [127] Paal, Ber. **27**, 977 (1894). — [128] Kwisda, Monatsh. **12**, 426 (1891). — [129] J. Traube, Ann. **290**, 61 (1895). — [130] Vgl. ferner die Citate auf S. 574, 575, sowie Nr. 1 auf S. 576. — [131] Claus, J. pr. [2] **51**, 400 (1895). — [132] Zinin, J. pr. **36**, 103 (1845). — [133] Schiff, Ann. **101**, 94 (1857). — [134] Faust, Ann. **160**, 61 (1871). — [135] Gerland, Ann. **86**, 143 (1853). — [136] Erlenmeyer, Jb. **1861**, 404. — [137] Grimaux, Bull. **42**, 75 (1884). — [138] Harbordt, Ann. **123**, 287 (1862). — [139] E. Salkowski, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 93 (1882). — [140] Cahours, Ann. ch. [3] **53**, 323 (1858). — [141] Michaelis u. Siebert, Ann. **274**, 247 (1893). — [142] W. Schulze, Ann. **251**, 158 (1888). — [143] R. Cohn, Ber. **25**, 2462 (1892). — [144] Pickering, Chem. Centralbl. **1896 I**, 260. — [145] Griess, Ann. **131**, 90 (1864). — [146] Michael, Ber. **10**, 577 (1877). — [147] A. Kaiser, Ber. **18**, 2942 (1885). — [148] Weith, Ber. **12**, 105 (1879). — [149] Zehra, Ber. **23**, 3633 (1890). — [150] Mauthner u. Suida, Monatsh. **11**, 380 (1890). — [151] Einhorn u. Meyenberg, Ber. **27**, 2833 (1894). — [152] Jaffé, Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 57 (1878). — [153] Griess, Ber. **7**, 1609 (1874). — [154] Homolka, Ber. 17, 1904 (1884). — [155] Reissert, Ber. **29**, 656 (1896). — [156] Uspensky, Ber. **24 Ref.**, 666 (1891). — [157] Griess, Ztschr. Chem. **1864**, 193, 289. — [158] G. Schultz, Ann. **196**, 8, 18 (1878). — [159] Loesner, J. pr. [2] **50**, 565 (1894). — [160] Griess, Ber. **10**. 1868 (1877). — [161] Baeyer, Ber. **15**, 55 (1882). — [162] Claus u. Mallmann, Ber. **11**. 760 (1878). — [163] Strecker, Ann. **129**, 134 (1864). — [164] Alexejeff, Ber. **23 Ref.**, 293 (1890). — [165] Zinin, Ann. Suppl. **3**, 160 (1864). — [166] Bilfinger, Ann. **135**, 152 (1865). — [167] Zinin, Ztschr. Chem. **1868**, 563. — [168] Rodzjanko, Ber. **21 Ref.**, 441 (1888). — [169] Kusserow, Ber. **23**, 912 (1890). — [170] Paal u. Lücker, Ber. **27**, 48 (1894). — [171] Steinbrenk, Ueb. d. Monocarbons. d. Azobenzols (Diss. Heidelberg 1896). — [172] Mentha u. Heumann, Ber. **19**, 3022 (1886). — [173] Nölting u. Werner, Ber. **23**, 3256 (1890). — [174] Hand, Ann. **234**, 144 (1886). — [175] Kubel, Ann. **102**, 236 (1857). — [176] Böttinger, Arch. f. Pharm. **233**, 199 (1895). — [177] Löb, Ber. **29**, 1392 (1896). — [178] Hirtz, Ber. **29**, 1407 (1896). — [179] van Leent, Rec. trav. chim. **15**, 89 (1896).

A. Halogen-Derivate.

Die Ortho-Halogen-Derivate der Benzoësäure werden am zweckmässigsten aus der Ortho-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure, s. S. 574—575) durch Vermittelung der Diazoreaction (s. S. 291—293) gewonnen; die Meta-Derivate entstehen durch directe Halogenirung der Benzoësäure; die Para-Derivate erhält man leicht durch Oxydation der p-Halogenderivate des Toluols. — Ueber Bildung von Halogenbenzoësäuren aus Halogennitrobenzolen vgl. S. 162.

Durch Reduction mit Natriumamalgam, zuweilen schon durch Erwärmen mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung kann man die Halogenbenzoësäuren in Benzoësäure überführen.

Schmelzpunkte der Säuren und Amide, sowie die dazu gehörige Literatur vgl. in der Tabelle Nr. 62 auf S. 566.

Hinzugefügt seien noch die elektrolytischen Dissociations-Constanten für die drei isomeren Chlorbenzoësäuren:

Ortho-Chlorbenzoësäure	K	= 0·132
Meta- „	„	= 0·0155
Para- „	„	= 0·0093,

aus denen hervorgeht, dass Halogen von der Ortho-Stellung aus die Acidität weit mehr erhöht, als von der Meta- und Para-Stellung aus (vgl. S. 535).

Von grossem Interesse ist die **Ortho-Jodosobenzoësäure**[1] $C_7H_5JO_3$ einerseits, weil in ihr zuerst ein „Jodoso"-Körper (vgl. S. 126) aufgefunden wurde, andererseits, weil sie aus der Orthojodbenzoësäure nicht nur durch Verwandlung in das Jodidchlorid und Zersetzung desselben mit Alkali, sondern auch — und zwar weit bequemer — durch directe Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure oder kochender saurer Kaliumpermanganatlösung entsteht. Sie krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden Blättchen, schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung ohne Geräusch, ist in kaltem Wasser und Aether äusserst schwer löslich, scheidet aus Jodkalium Jod, aus Salzsäure in der Wärme Chlor ab und geht dabei in o-Jodbenzoësäure über und wird in ammoniakalischer Lösung von Zinkstaub zu Benzoësäure reducirt. Ihre Säurenatur ist nur schwach ausgeprägt; zwar löst sie sich in Alkalien und Soda mit intensiv gelber Farbe, wird aber aus der Lösung des Bariumsalzes durch Kohlensäure vollständig ausgefällt und zeigt eine elektrolytische Dissociationsconstante, welche viel kleiner als diejenige der schwächsten Carbonsäuren ist. Es erscheint daher neben der am nächsten liegenden Formel I, bei deren Annahme die schwach saure Natur durch die basischen Eigenschaften der Jodosogruppe —JO (vgl. S. 127) zu erklären wäre, auch die Formel II sehr möglich, nach welcher die o-Jodosobenzoësäure eine Carboxylgruppe überhaupt nicht mehr enthalten würde:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot OH\\ \diagdown JO\end{matrix}\ ,\qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown J\diagup\end{matrix}O\ .\ \ (J\text{—}OH)$$

Das Silbersalz bildet einen gelben, nach dem Trocknen äusserst explosiven Niederschlag. Auch mit Salzsäure und Salpetersäure bildet Jodosobenzoësäure Verbindungen. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein Acetylderivat (Schmelzpunkt 166—167°).

Behandelt man die o-Jodosobenzoësäure mit warmer alkalischer Permanganatlösung, so wird ein Theil zur o-Jodbenzoësäure reducirt, ein anderer Theil zur **o-Jodobenzoësäure**[2] $C_6H_4(JO_2)(CO_2H)$ oxydirt. Letztere Säure wird bequemer durch Einwirkung von Chlor auf die alkalische Lösung der o-Jodosobenzoësäure erhalten, bildet weisse bis hellgelbe Nadeln, zersetzt sich bei 233° unter Explosion mit scharfem Knall, wird bei monatelangem Aufbewahren partiell zersetzt, zeigt im Gegensatz zur Jodososäure stark saure Eigenschaften und wird durch

---

[1] V. Meyer u. Wachter, Ber. **25**, 2632 (1892). — Askenasy u. V. Meyer, Ber. **26**, 1357 (1893). — Hartmann u. V. Meyer, Ber. **26**, 1730 (1893). — V. Meyer, ebenda, 2119. — Gümbel, ebenda, 2473. — Farbwerke Höchst a./M., Ber. **26** Ref., 628, 732 (1893); **27** Ref., 55 (1894). — Willgerodt, J. pr. [2] **49**, 466 (1894). — Patterson, Journ. Soc. **69**, 1007 (1896).

[2] Hartmann u. V. Meyer, Ber. **26**, 1727 (1893); **27**, 1600 (1894).

Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Jodsäure in Benzoësäure übergeführt.

Im Gegensatz zu der Ortho-Jodbenzoësäure werden die **Meta- und Para-Jodbenzoësäure** durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat oder durch energische Behandlung ihrer Jodidchloride mit Alkalien nicht in Jodososäuren übergeführt[1]; dagegen liefert die p-Jodbenzoësäure, nachdem sie zunächst von der Salpetersäure nitrirt ist, und dadurch eine negative Gruppe in Nachbarstellung zum Jodatom getreten ist, eine Nitrojodosobenzoësäure[2] $C_6H_3(JO)(NO_2)(CO_2H)$. Allgemein beobachtet man, dass solche Säuren, welche Jod und Carboxyl benachbart enthalten, durch die oben genannten Mittel in Jodososäuren verwandelt werden, Säuren mit anderer Stellung, wenn nicht weitere negative Gruppen im Molecül vorhanden sind, dagegen nicht[3]; man kann dieses Verhalten mit Vortheil zur raschen Diagnose von o-jodirten Säuren benutzen. Analog verhalten sich jodirte Sulfosäuren[4].

Dagegen lassen sich auch **m- und p-Jodosobenzoësäure**[5] $C_6H_4(JO)(CO_2H)$ aus den Jodidchloriden der entsprechenden Jodbenzoësäuren durch sehr vorsichtige Zersetzung — z. B. durch Verreiben mit sehr verdünnter Natronlauge und Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines jeden Ueberschusses der letzteren — darstellen. Im Gegensatz zur o-Jodoso-Säure sind sie amorph, reagiren deutlich sauer, wenn auch nur schwach, riechen intensiv, setzen sich beim Kochen mit Wasser in Jodo- und Jod-Säuren um und bleichen Indigolösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Meta-Säure verpufft gegen 180°, die Para-Säure gegen 210°.

B. Sulfo-Derivate.

Unter den Sulfo-Derivaten der Benzoësäure ist von besonderem Interesse das innere Anhydrid der Ortho-Sulfaminbenzoësäure, auch **Benzoësäuresulfinid**[6] oder gewöhnlicher **Saccharin** genannt:

$$C_6H_4{<}^{SO_2}_{CO}{>}NH.$$

---

[1] Askenasy u. V. Meyer, Ber. **26**, 1366 (1893).

[2] Allen, Ber. **26**, 1739 (1893).

[3] Klöppel, Ber. **26**, 1733 (1893). — Abbes, ebenda, 2951. — V. Meyer, Ber. **28**, 83 (1895). — Grahl, ebenda, 84.

[4] Langmuir, Ber. **28**, 90 (1895).

[5] Willgerodt, Ber. **27**, 2326 (1894).

[6] Fahlberg u. Remsen, Ber. **12**, 469 (1879). — Fahlberg u. List, Ber. **20**, 1596 (1887); **21**, 242 (1888). Ztschr. f. analyt. Chem. **27**, 398 (1888). — Mosso, Jb. **1887**, 2585. — Gravill, ebenda, 2586. — Brackett u. Hayes, Ber. **21 Ref.**, 100 (1888). — Remsen u. Dohme, Ber. **22 Ref.**, 662 (1889). — Kornauth, Ber. **24 Ref.**, 364 (1891). — Jesurun, Ber. **26**, 2286 (1893). — Fahlberg, ebenda, 2299. — Remsen, ebenda, 2634. — Burkard u. Seifert, Pharm. Centralh. **36**, 365 (1895). — Kreis, Ann. **286**,

Diese Verbindung ist 1879 von Fahlberg u. Remsen entdeckt; ihres intensiv süssen Geschmackes wegen wird sie als künstlicher Süssstoff seit etwa 1885 technisch gewonnen. Zum Zweck der Fabrikation gehen Fahlberg u. List vom Toluol aus, sulfuriren dieses unter Bedingungen, bei welchen möglichst viel Ortho- und möglichst wenig Para-Toluolsulfosäure entsteht, — nämlich mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur — und verwandeln das Gemisch der Sulfosäuren in ihre Natriumsalze, letztere darauf durch Behandlung mit Phosphortrichlorid im Chlorstrom in ein Gemisch der Sulfochloride, aus welchem nach Vertreiben des gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorids das p-Toluolsulfochlorid zum Theil auskrystallisirt. Der flüssig gebliebene, an o-Toluolsulfochlorid reiche Antheil, wird durch Behandlung mit trockenem Ammoniumcarbonat oder gasförmigem Ammoniak in Toluolsulfamid übergeführt, letzteres dann mit Kaliumpermanganat in stets neutral gehaltener Mischung oxydirt; das feste Paratoluolsulfochlorid dagegen wird — mit Kohle gemischt — unter Druck mit überhitztem Wasserdampf behandelt und dadurch in Schwefelsäure, Salzsäure und Toluol gespalten, welch' letzteres dann wieder als Ausgangsmaterial in die Fabrikation eingeführt wird. Dieses Verfahren, dessen einzelne Zwischenstufen hier zusammengestellt sein mögen:

$$C_6H_5\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop SO_3H}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop SO_2Cl}\right.$$

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop SO_2\cdot NH_2}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle NH,$$

liefert ein Produkt, welches in den Handel unter der Bezeichnung „Saccharin, 300 mal süssend“ kam, aber neben dem Benzoësäuresulfinid noch erhebliche Mengen (30—40 %) der nicht süssenden Para-Sulfaminbenzoësäure $C_6H_4(SO_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot OH$ enthielt. Seit einigen Jahren (vgl. über die neueren Verfahren die unten angeführten Patente) ist es gelungen, auf technischem Wege ein von Para-Säure und anderen Ver-

---

388 (1895). — Ullmann, Ber. **28 Ref.**, 379 (1895). — Pope, Journ. Soc. **67**, 985 (1895). — Eckenroth u. Klein, Ber. **29**, 329 (1896). — Eckenroth u. Körppen, ebenda, 1048.

Analytisches über Saccharin: Sutherland, Jb. **1887**, 2585. — Herzfeld u. Reischauer, Ztschr. f. analyt. Chem. **27**, 396 (1888). — Pinette, ebenda. — E. Börnstein, Ztschr. f. analyt. Chem. **27**, 165 (1888). Ber. **21**, 3396 (1888). — Hooker, Ber. **21**, 3395 (1888). — Remsen u. Burton, Ber. **22 Ref.**, 822 (1889). — Gantter, Ztschr. f. analyt. Chem. **32**, 309 (1893). — Hefelmann, Pharm. Centralh. **35**, 105 (1894); **36**, 219 (1895); **37**, 279 (1896). Chem. Centralbl. **1896 II**, 192. — Wauters, Chem. Centralbl. **1896 I**, 576. — Eckenroth, ebenda, 765. — Langbein, Ztschr. f. angew. Chem. **1896**, 486.

Patentliteratur: D. R.-Pat. Nr. 35 211, 35 717, 35 933, 57 391, 64 624, 68 708, 69 073, 76 881, 80 713, 84 666, 85 491, 87 287. — Vgl. Friedländer, Fortschritte d. Theerfarben-Fabr. **1877—1887**, S. 590—594; **1890—1894**, S. 900—905. Ber. **28 Ref.**, 583 (1895); **29 Ref.**, 102, 314 (1896). Ztschr. f. angew. Chem. **1896**, 359.

unreinigungen fast oder vollständig freies Produkt zu gewinnen, welches von mehreren Fabriken als „Saccharin, 500 mal süssend" oder „Sulfinidum absolutum", wie auch unter anderen Bezeichnungen, in den Handel gebracht wird[1].

Das Benzoësäuresulfinid ist farblos, krystallisirt sehr schön aus Aceton und schmilzt nicht unzersetzt bei 224°, wenn man ziemlich rasch bis 200° erhitzt; 100 ccm Wasser lösen bei 25° 0·4305 g, 100 ccm absoluter Alkohol etwa 3 g. Seine hervorragendste Eigenschaft ist seine ausserordentliche Süssigkeit, welche nach den neuesten Angaben 550 mal grösser als diejenige des Rohrzuckers ist und es daher zur praktischen Verwendung für Versüssungszwecke brauchbar macht, da es sich gleichzeitig auch als unschädlicher Stoff erwiesen hat. Doch darf man bei dem Vergleich mit dem Rohrzucker nicht vergessen, dass letzterer in unseren Speisen und Getränken nicht nur die Rolle eines Süssmittels, sondern auch eines Nährstoffs spielt. Verwendung findet Saccharin als Süssmittel für Kranke, welche Rohrzucker nicht geniessen dürfen (Diabetiker), und neuerdings in erheblichem Umfang für Herstellung von Conditoreiwaaren, Conserven, Likören und dergl.

Benzoësäuresulfinid besitzt den Charakter einer Säure und liefert bei der Neutralisation mit Natronlauge oder Natriumcarbonat das Natriumsalz $C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle N\cdot Na + 2H_2O$ (leicht lösliche, grosse, rhombische Tafeln), aus welchem durch Einwirkung von Aethyljodid der durch Salzsäure in Aethylamin und o-Sulfobenzoësäure spaltbare Aethyläther $C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle N\cdot C_2H_5$ — Schmelzpunkt 93—94° — entsteht; das Natriumsalz in wasserfreiem Zustand, durch Neutralisation von Saccharin mit Natriumbicarbonat und Verdampfung erhalten, bildet den wesentlichen Bestandtheil des im Handel als „leicht lösliches Saccharin" vorkommenden Präparats. Beim anhaltenden Kochen oder beim Eindampfen des Sulfinids mit kaustischen Alkalilaugen aber entstehen die Salze der o-Sulfaminbenzoësäure, wie $C_6H_4(SO_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot OK$, beim Erhitzen des Sulfinids mit Salzsäure entsteht unter Ammoniak-Abspaltung o-Sulfobenzoësäure.

Die **Ortho-Sulfobenzoësäure**[2] $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$, deren Entstehung eben erwähnt wurde, bildet wasserhaltige Krystalle, ist in 2 Theilen kalten Wassers löslich

[1] Ueber die verschiedenen Handelsprodukte vgl. die unter „Analytisches" S. 571 citirten Abhandlungen von Hefelmann, Eckenroth und Langbein.

[2] Fahlberg u. Remsen, Ber. **12**, 472 (1879). — Wiesinger, ebenda, 1349. — Fahlberg u. List, Ber. **21**, 242 (1888). — Brackett u. Hayes, Ber. **21** Ref., 100 (1888). — Fahlberg u. Barge, Ber. **22**, 754 (1889). — Remsen u. Linn, Ber. **22** Ref., 499 (1889). — Remsen u. Dohme, ebenda, 662. — Jesurun, Ber. **26**, 2289 (1893). — Shields, ebenda, 3027. — Jones, Ber. **27** Ref., 790 (1894).

und liefert durch Wasserentziehung das in kaltem Wasser unlösliche Anhydrid $C_6H_4\langle{SO_2 \atop CO}\rangle O$ — grosse, bei 128° schmelzende Tafeln. — **Meta-Sulfobenzoësäure**[1] entsteht als Hauptprodukt bei der Sulfurirung von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure neben wenig Para-Säure. **Para-Sulfobenzoësäure**[2] wird durch Oxydation von p-Toluolsulfosäure gewonnen.

C. Nitroso- und Nitro-Derivate.

Ortho-Nitrosobenzoësäure[3] $C_6H_4(NO)(CO_2H)$ ist (neben Benzoësäure und Benzoylanthranilsäure) aus einem Indolderivat, das aus Benzoïnoxim $C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ durch Wasserabspaltung entsteht und wohl eine der beiden folgenden Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C{=\!=}C-OH \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad NH-C_6H_4 \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-C{=\!=}CH \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ OH-N-\!\!-C_6H_4 \end{array}$$

besitzt, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten worden. Sie bildet ziemlich derbe und nahezu farblose Krystalle, giebt aber mit Alkohol und Eisessig, sowie mit Ammoniak grün gefärbte Lösungen (vgl. Nitrosobenzol S. 147). In Aether und Benzol löst sie sich ausserordentlich schwer. Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbt sie sich über 180° dunkel und schmilzt dann ganz unscharf gegen 210° unter totaler Zersetzung. Durch Reduction mit Schwefelammonium liefert sie Anthranilsäure (S. 574—575).

Bei der Nitrirung der Benzoësäure entsteht als Hauptprodukt die **Meta-Nitrobenzoësäure** $C_6H_4(NO)_2\cdot CO_2H$ — löslich in ca. 300 Thln. Wasser von 20°, in 10 Thln. Wasser von 100° —, die daher sehr leicht zugänglich ist. Daneben bilden sich etwa 20% **Ortho-** und etwa 2% **Para-Nitrobenzoësäure;** die beiden letzteren Säuren gewinnt man bequemer durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole (S. 157) oder Nitrobenzylchloride (S. 162—163) mit Kaliumpermanganat. Während m- oder p-Nitrobenzoësäure, wie fast alle aromatischen Nitroverbindungen intensiv bitter schmecken, besitzt die Orthonitrobenzoësäure einen intensiv süssen, zuckerartigen Geschmack.

Darstellung von m-Nitrobenzoësäure. Zu einem innigen Gemisch von 100 g durch Schmelzen entwässerter Benzoësäure und 200 g Kaliumnitrat fügt man nach und nach unter fortwährendem Umrühren 300 g 100procentige Schwefelsäure;

---

[1] Mitscherlich, Pogg. **32**, 227 (1834). — Fehling, Ann. **27**, 322 (1838). — Kämmerer u. Carius, Ann. **131**, 155 (1864). — Barth, Ann. **148**, 38 (1868). — Oppenheim, Ber. **3**, 736 (1870). — Ador u. Oppenheim, ebenda, 738. — Kämmerer, Ber. **4**, 219 (1871). — Wiesinger u. Vollbrecht, Ber. **10**, 1715 (1877). — Gattermann, Ber. **24**, 2121 (1891). — Offermann, Ann. **280**, 5 (1894).

[2] Rudnew, Ann. **173**, 16 (1874). — Remsen, Ann. **178**, 279 (1875). — Wiesinger u. Vollbrecht, Ber. **10**, 1715 (1877). — Remsen u. Muckenfuss, Chem. Centralbl. **1896 II**, 33.

[3] E. Fischer Ber. **29**, 2062 (1896).

man beendigt die Reaction durch vorsichtiges, gelindes Erhitzen, das man so lange fortsetzt, bis die Nitrosäuren sich als ölige Schicht über dem Kaliumbisulfat abgeschieden haben. Nach dem Erkalten trennt man diese krystallinisch erstarrte Schicht der Nitrosäuren von der Salzmasse. Nachdem man das Gemisch der Nitrosäuren zunächst durch zweimaliges Schmelzen mit etwas Wasser gereinigt hat, löst man es in dem 20-fachen Gewicht siedenden Wassers auf und neutralisirt es mit heissem concentrirten Barytwasser; hierdurch fällt das Bariumsalz der Meta-Säure aus, während die Bariumsalze der Ortho- und Para-Säure in Lösung bleiben. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen zerlegt man das noch durch Bariumsulfat verunreinigte Bariumsalz der Meta-Säure durch Salzsäure, löst die so erhaltene freie Metanitrobenzoësäure in Sodalösung, filtrirt vom ungelöst gebliebenen Bariumsulfat und fällt sie aus dem Filtrat wieder durch Salzsäure.

Durch weitere Nitrirung der m-Nitrobenzoësäure entsteht die **3.5-Dinitrobenzoësäure** $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. Durch Oxydation des 2.4.6-Trinitrotoluols mit Salpeterschwefelsäure bei 150—200° erhält man die **2.4.6-Trinitrobenzoësäure,** welche beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser Kohlendioxyd abspaltet und in Trinitrobenzol übergeht; sie wird seit kurzer Zeit technisch gewonnen. Diese Säuren zeigen eigenthümliche Farbenerscheinungen beim Zusammenbringen mit Alkali; so giebt die 3.5-Dinitrobenzoësäure mit 1 Aequivalent Alkali eine farblose, mit mehr verdünntem Alkali eine gelbrothe, mit sehr viel concentrirtem Alkali aber eine tief violette Lösung, welch' letztere beim kurzen Stehenlassen wieder farblos wird; alle diese Lösungen geben beim Ansäuern wieder die unveränderte Säure; die gefärbten Lösungen enthalten also wohl basische Salze, bei deren Bildung vielleicht die von negativen Gruppen eingeschlossenen Wasserstoffatome des Benzolkerns gegen Metall ausgetauscht werden (vgl. auch Trinitrobenzol S. 150).

Die Schmelzpunkte der Nitrobenzoësäuren und ihrer Amide, sowie die Literatur vgl. in der Tabelle Nr. 62 auf S. 566.

D. Amido-Derivate.

Die **Amidobenzoësäuren** $C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2H$ können durch Reduction der Nitrobenzoësäuren gewonnen werden; für die Darstellung der Meta-Amidobenzoësäure ist dieser Weg sehr bequem, da die m-Nitrobenzoësäure (vgl. S. 573) leicht zugänglich ist. Die Para-Amidobenzoësäure gewinnt man besser, indem man p-Acettoluidid mit Kaliumpermanganat oxydirt (vgl. S. 222) und die entstehende p-Acetylamidobenzoësäure durch Kochen mit Salzsäure verseift:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

Namentlich ihrer Beziehungen zum Indigblau wegen hat die Ortho-Amidobenzoësäure vielfach Interesse erregt. Sie ist zuerst durch Kochen von Indigo mit Kali[1] gewonnen worden und erhielt in den älteren Untersuchungen, als ihre Beziehungen zur Benzoësäure noch

[1] Fritzsche, Ann. **39**, 88 (1841). — Liebig, ebenda, **91**.



nicht bekannt waren, den auch heute noch gebräuchlichen Namen **„Anthranilsäure"**. Neuerdings ist es auch gelungen, von der Anthranilsäure aus wieder synthetisch zum Indigo zurückzugelangen (vgl. unter Indigblau). Eine bequeme Methode zur Darstellung der Anthranilsäure bietet die Einwirkung von Chlor oder Brom auf Phtalimid bei Gegenwart von Alkali[1] — eine Anwendung der HOFMANN'schen Reaction (vgl. Bd. I, S. 235, 371):

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle NH + 3NaOH + NaOCl = C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop CO\cdot ONa}\right. + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O.$$

Anthranilsäure krystallisirt in Blättchen und löst sich in etwa 300 Thln. Wasser von 12°; bei vorsichtigem Erhitzen ist sie sublimirbar; bei der Destillation zerfällt sie in Anilin und Kohlensäure. Ihr Hydrochlorat schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung. Bei der Reduction mit Natrium[2] in siedender amylalkoholischer Lösung liefert sie Hexahydroanthranilsäure neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure. — Anthranilsäure wird neuerdings technisch zur Darstellung von Indoxylsäure (vgl. dort) benutzt[3], welche als „Indophor" zum Indigodruck in den Handel gebracht wird.

Alphyl-Anthranilsäuren[4], wie Phenylanthranilsäure $C_6H_4(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, erhält man, indem man die Anthranilsäure durch die Diazoreaction in o-Chlorbenzoësäure verwandelt (vgl. S. 568), diese nitrirt, in der Chlornitrobenzoësäure das Chloratom durch Erhitzen mit Anilin (oder anderen aromatischen Basen) auswechselt, dann die Nitrogruppe zur Amidgruppe reducirt und letztere durch Diazotiren gegen Wasserstoff austauscht:

$$C_6H_4\left\langle{CO_2H \atop NH_2}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{CO_2H \atop Cl}\right. \longrightarrow NO_2\cdot C_6H_3\left\langle{CO_2H \atop Cl}\right.$$

$$\longrightarrow NO_2\cdot C_6H_3\left\langle{CO_2H \atop NH\cdot C_6H_5}\right. \longrightarrow NH_2\cdot C_6H_3\left\langle{CO_2H \atop NH\cdot C_6H_5}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{CO_2H \atop NH\cdot C_6H_5}\right. .$$

Sie gehen durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Acridone über:

$$C_6H_4\left\langle{CO_2H \atop NH\cdot C_6H_5}\right. - H_2O = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C_6H_4.$$

---

[1] HOOGEWERF u. v. DORP, Rec. trav. chim. **10**, 6 (1891). — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-Pat. Nr. 55 988, Ber. **24 Ref.**, 483 (1891).

[2] EINHORN u. MEYENBERG, Ber. **27**, 2466 (1894).

[3] Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-Pat. Nr. 85 071, Chem. Centralbl. **1896** I. 680.

[4] Vgl. GRÄBE u. LAGODZINSKI, Ann. **276**, 35 (1893). — GRÄBE, Ann. **279**, 268 (1894).

Acylirte Anthranilsäuren sind häufig als Oxydationsprodukte von Verbindungen erhalten worden[1], welche an den Benzolkern ein stickstoffhaltiges Ringsystem angelagert enthalten, z. B.:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=\!=}C-C_6H_5 \\ CH{=}CH \end{matrix}\right. + O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CO\cdot OH \end{matrix}\right. + CO_2.$$

Die Schmelzpunkte der Amidobenzoësäuren und ihrer Amide, sowie die Literatur vgl. in der Tabelle Nr. 62 auf S. 566.

E. Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Derivate.

Symmetrische Azoxybenzoësäuren $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N_2O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, **Azobenzoësäuren** $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ und **Hydrazobenzoësäuren** $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ entstehen aus den drei isomeren Nitrobenzoësäuren durch alkalische Reduction (vgl. S. 250, 253, 271).

Die drei isomeren **Azobenzolmonocarbonsäuren** (Benzol-azo-benzoësäuren) $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ können durch Oxydation der drei Methylazobenzole $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (vgl. S. 254, 257) gewonnen werden. Die Ortho-Säure entsteht sehr glatt durch Oxydation des Phenylindazols:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix}\right\rangle N\cdot C_6H_5 + O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}N\cdot C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}\right. ,$$

welch' letzteres aus Anilin durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid und Reduction des entstandenen Nitrobenzylanilins erhalten wird:

$$C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2 \\ CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix}\right\rangle N\cdot C_6H_5.$$

Die Para-Säure kann man auch aus Amidoazobenzol durch die SANDMEYER'sche Reaction gewinnen.

Schmelzpunkte und Literatur vgl. in der Tabelle Nr. 62 auf S. 566.

F. Diazobenzoësäuren, Hydrazinbenzoësäuren und Diazoamidobenzoësäuren.

Die **Diazobenzoësäuren**[2] — durch Diazotiren der Amidobenzoësäuren in saurer Lösung in Form von Salzen wie $C_6H_4(CO_2H)\cdot N_2\cdot NO_3$ leicht erhältlich — besitzen ein historisches Interesse, da mit ihrer Untersuchung GRIESS sich in seinen ersten Arbeiten über die Diazokörper (vgl. S. 278) vielfach beschäftigte.

---

[1] Vgl.: JACKSON, Ber. **14**, 885 (1881). — FRIEDLÄNDER u. OSTERMEYER, Ber. **15**, 332 (1882). — CLAUS u. GLYCKHERR, Ber. **16**, 1284 (1883). — DOEBNER u. v. MILLER, Ber. **19**, 1195 (1886). — BAMBERGER, Ber. **20**, 3339 (1887). — v. MILLER, Ber. **24**, 1900 (1891). — BAMBERGER u. STERNITZKI, Ber. **26**, 1302 (1893). — TIETZE, Ber. **27**, 1480 (1894). — E. FISCHER, Ber. **29**, 2063 (1896).

[2] GRIESS, Ann. **117**, 39 (1861); **120**, 125 (1861); **135**, 123 (1865). Ztschr. Chem. **1864**, 462 Anm. J. pr. [2] **1**, 102 (1870). Ber. **9**, 1653 (1876); **17**, 340 (1884); **18**, 960 Anm. (1885); **21**, 978 (1888). — HAND, Ann. **234**, 144 (1886). — REMSEN u. GRAHAM, Ber. **22 Ref.**, 657 (1889). — ZACHARIAS, J. pr. [2] **43**, 446 (1891). — HANTZSCH u. DAVIDSON, Ber. **29**, 1535 (1896).

m- und p-Diazoamidobenzoësäuren[1] $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ entstehen aus m- und p-Amidobenzoësäure (vgl. S. 574) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung. In der m-Diazoamidobenzoësäure entdeckte GRIESS den ersten Repräsentanten der Diazoamidokörper.

Hydrazinbenzoësäuren[2] $NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Phenylhydrazincarbonsäuren) werden durch Reduction der Diazobenzoësäuresulfonate wie $SO_3K \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ gewonnen (vgl. S. 305). Es sind gut krystallisirbare Verbindungen. Die Ortho-Säure geht durch Wasserabspaltung — beim Erwärmen mit starker Salzsäure oder beim Erhitzen für sich — in das Anhydrid $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}NH$ über.

G. Azido-Derivate.

Derivate der aromatischen Carbonsäuren, welche zur Gruppe der Diazoïmide (vgl. S. 347) gehören, also Kernwasserstoffatome durch das Radical $\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ (mit $N \| N$) der Stickstoffwasserstoffsäure — nach BAMBERGER's Vorschlag[3] als Azido-Radical zu bezeichnen — enthalten, kann man aus den Amidosäuren (bezw. ihren Estern) durch Umwandlung in die Diazoperbromide und Einwirkung von Ammoniak auf die letzteren erhalten[4] (vgl. S. 347). — Die **o-Azidobenzoësäure** $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bildet fast weisse Nadeln vom Schmelzp. 144—145°. Die Methylester der Azidobenzoësäuren besitzen einen süsslichen, an Obst und Anis erinnernden Geruch.

H. Quecksilber-Derivate.

Durch Zusammenschmelzen von Benzoësäure mit Quecksilberacetat erhält man das **o-Oxymercuriobenzoësäureanhydrid**[5] $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{CO}{>}O$, welches auch aus phtalsaurem Natrium durch Kochen mit Quecksilberacetat in schwach essigsaurer Lösung unter Abspaltung von Kohlendioxyd entsteht und in Salze der o-Oxymercuriobenzoësäure überführbar ist, deren Zusammensetzung durch die Beispiele:

$$OH \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot NH_4, \quad ClHg \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H, \quad ClHg \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Na$$

erläutert sei.

---

[1] GRIESS, Ann. 117, 1 (1861). Ztschr. Chem. 1864, 462. — BEILSTEIN u. WILBRAND, Ann. 128, 269 (1863). — CUNZE u. HÜBNER, Ann. 135, 107 (1865). — HEUMANN u. OECONOMIDES, Ber. 20, 906 (1887). — W. SCHULZE, Ann. 251, 162 (1888).

[2] GRIESS, Ber. 9, 1657 (1876). — E. FISCHER, Ber. 10, 1335 (1877); 13, 680 (1880). Ann. 212, 333 (1882). — RODER, Ann. 236, 164 1886). — W. SCHULZE, Ann. 251, 166 (1888). — KLIEBISEN, Ber. 27, 2554 (1894).

[3] BAMBERGER, Ber. 34, 1310 Anm. (1901).

[4] GRIESS, Ztschr. Chem. 1867, 165. — RUPE u. v. MAJEWSKI, Ber. 33, 3404 (1900). — BAMBERGER, Ber. 34, 1314, 1320, 1337 (1901).

[5] PESCI, Chem. Centralbl. 1900 I, 1097; 1901 II, 108.

Dreiunddreissigstes Kapitel.

Mehrbasische Kerncarbonsäuren.

(Phtalsäuren bis Mellithsäure.)

I. Dicarbonsäuren.

Die drei denkbar einfachsten stellungsisomeren Dicarbonsäuren der Benzolgruppe — $C_6H_4(CO_2H)_2$ — führen den Namen „Phtalsäuren" und werden von einander durch die folgenden Bezeichnungen:

CO_2H / CO_2H (1,2) — Orthophtalsäure oder gewöhnliche Phtalsäure

CO_2H / CO_2H (1,3) — Isophtalsäure

CO_2H / CO_2H (1,4) — Terephtalsäure

unterschieden. Der Name „Phtalsäuren" rührt daher, dass LAURENT[1] die zuerst bekannt gewordene Ortho-Säure bei der Oxydation eines Na*phtal*in-Derivats auffand. Da die drei Säuren in charakteristischer, leicht erkennbarer Weise von einander in ihren Eigenschaften abweichen (vgl. S. 582, 587, 588) und durch eine grosse Zahl von Reactionen mit anderen Diderivaten des Benzols genetisch verknüpft werden können, so haben sie in den Untersuchungen zur „Ortsbestimmung" eine wichtige Rolle gespielt (vgl. S. 70).

Zur Gewinnung der Phtalsäuren, ihrer Homologen und Substitutionsprodukte aus anderen Benzolderivaten können die S. 532—535 (sub B u. C) zusammengestellten Bildungsweisen einbasischer Carbonsäuren nach passender Modification dienen, z. B.:

$$C_6H_4Br_2 + 2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 4Na = C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + 2NaBr + 2NaCl;$$

$$C_6H_4(CO_2Na)(SO_3Na) + H\cdot CO_2Na = C_6H_4(CO_2Na)_2 + NaHSO_3;$$

$$C_6H_4(CO_2H)\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_4(CO_2H)\cdot N_2Cl \longrightarrow C_6H_4(CO_2H)\cdot CN \longrightarrow C_6H_4(CO_2H)_2.$$

Von präparativer Wichtigkeit ist namentlich die Bildung durch Oxydation von Benzolhomologen[2] mit mehreren Seitenketten bezw. ihren Derivaten (vgl. S. 107), z. B.:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(CO_2H)_2; \quad C_6H_2(CH_3)_4 \longrightarrow C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2,$$

$$C_6H_3J(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_3J(CO_2H)_2 \text{ etc.}$$

---

[1] Ann. **19**, 38 (1836).

[2] Vgl. z. B.: CLAUS u. BURSTERT, J. pr. [2] **41**, 558, 561 (1890). — HAMMERICH, Ber. **23**, 1635 (1890). — PLANCHER, Ber. **26** Ref., 889 (1893). — LOSSEN, Ann. **281**, 182 Anm. (1894). — RUPP, Ber. **29**, 1625, 1628 (1896).

Anstatt direct zu oxydiren, ist es zuweilen zweckmässig[1], zunächst in die Seitenketten Brom einzuführen (S. 116), dieses durch Kochen mit Alkali oder Alkaliacetat in alkoholischer Lösung auszutauschen und darauf den so entstandenen Aether bezw. Ester eines zweiwerthigen Alkohols zu oxydiren, z. B.:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2Br)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(CO_2H)_2\,.$$

Auch die Oxydation von Benzoësäurehomologen zu Dicarbonsäuren[2], z. B.:

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \longrightarrow CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\,,$$

bietet häufig einen vortheilhaften Darstellungsweg; vgl. z. B. S. 588 die Vorschrift zur Gewinnung von Terephtalsäure.

Ausser diesen allgemeinen Methoden sind aber zwei specielle Bildungsreactionen wichtig, welche — in mannigfacher Weise variirbar — zu verschiedenen Derivaten der Orthophtalsäure oder der Isophtalsäure führen.

Die Orthophtalsäure bezw. ihre Substitutionsprodukte entstehen nämlich allgemein durch Oxydation von mehrkernigen Verbindungen, deren Molecül an einen Benzolkern ein zweites ringförmiges System durch Vermittelung zweier Ortho-Kohlenstoffatome des Benzolkerns angefügt enthält. Am frühesten und am häufigsten ist diese Bildung bei der Oxydation von Naphtalinderivaten (S. 578, 582) beobachtet, z. B.:

CHCl, CHCl, CHCl, CHCl → CO₂H, CO₂H ; CH, CH, CH, CH, NO₂ → CO₂H, CO₂H, NO₂ ;

aber sie erfolgt auch bei der Oxydation von Derivaten des Anthracens, Indens[3], Isochinolins[4] etc.:

CO, CH₂, CH₂, CH₃ → CO₂H, CO₂H, CH₃ ; CH, CH, N, CH, J → CO₂H, CO₂H, J .

Das Gemeinsame dieser Prozesse besteht darin, dass durch die Oxydation

[1] Baeyer, Ann. **245**, 138 (1888). — Kipping, Ber. **21**, 46 (1888). — Villiger, Ann. **276**. 256 (1893).

[2] Vgl. z. B.: Weith, Ber. **7**, 1057 (1874). — Piccard, Ber. **12**, 579 (1879). — Abbes, Ber. **26**, 2951 (1893). — Häussermann u. Marts, ebenda 2982.

[3] Vgl. z. B.: Young, Ber. **25**, 2105 (1892). — Miersch, ebenda, 2113. — Revis u. Kipping, Journ. Soc. **71**, 242 (1897).

[4] Vgl. z. B.: Edinger, J. pr. [2] **53**, 375 (1896).

der an den einen Benzolkern angekettete Ring aufgespalten wird, die beiden direct in den Benzolkern eingreifenden C-Atome des aufgespaltenen Ringes aber — zur Carboxylgruppe oxydirt — daran haften bleiben (vgl. in obigen Formeln die punktirten Striche).

Wenn diese Processe sonach einen Abbau complicirterer Verbindungen darstellen, so können umgekehrt allgemein Homologe der Isophtalsäure von der Stellung 1.3.5 durch synthetischen Aufbau aus Fettkörpern gebildet werden; sie entstehen nämlich nach DOEBNER[1] neben Oxalsäure durch Einwirkung von Barytwasser auf eine Mischung von Brenztraubensäure mit einem beliebigen aliphatischen Aldehyd, vielleicht den folgenden Gleichungen entsprechend in zwei Phasen:

```
                    CH3                                 CH3
                    |                                   |
                    CHO                                 C
                                                      //  \
       CH3          CH3                             CH      CH
       |            |              =                |       ||          + 3H2O + H2
CO2H—CO             CO—CO2H             CO2H—C       C—CO2H
                    CH3                              \\   /
                    |                                   C
                    CO·CO2H                             |
                                                        CO·CO2H

                                                 CH3
                                                 |
                                         H—  /       \  —H          CO·OH
                                 =          |         |          +  |        + 2H2O + H2.
                                   CO2H—     \       /  —CO2H       CO·OH
                                                 |
                                                 H
                                            Uvitinsäure
```

Bezüglich der Eigenschaften der Phtalsäuren sei zunächst betont, dass sie im Vergleich mit der Benzoësäure (vgl. S. 535) einen stärkeren Aciditätsgrad zeigen, wie aus den folgenden Dissociationsconstanten[2] hervorgeht:

Benzoësäure	K	= 0·0060
Orthophtalsäure . . .	„	= 0·1210
Isophtalsäure	„	= 0·0287

(die Terephtalsäure ist zu wenig löslich, um die Untersuchung zuzulassen). Dass die Orthophtalsäure einen stärker sauren Charakter als ihre beiden Stellungsisomeren besitzt, ergiebt sich auch aus dem Befund, dass sie ein Salz mit Anilin bildet, während sich Isophtalsäure und Terephtalsäure nicht mit Anilin verbinden[3].

Für die Orthophtalsäure und ihre Derivate ist im Gegensatz zu den Dicarbonsäuren mit Meta- oder Para-Stellung der Carboxylgruppe charakteristisch die Fähigkeit zur inneren Anhydridbildung (vgl. S. 78):

---

[1] Ber. **23**, 2377 (1890). — Vgl. auch WOLFF, Ann. **305**, 132 (1899).
[2] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 376 (1889).
[3] GRAEBE, Ber. **32**, 1992 (1899).

$$C_6H_4(CO\cdot OH)_2 - H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O.$$

In dieser Beziehung findet sie unter den aliphatischen Dicarbonsäuren ihre Analoga in der Bernsteinsäure und der Maleïnsäure, bei welchen die gegenseitige Stellung der Carboxylgruppen (vgl. Bd. I, S. 642—643) — soweit nur die Anzahl der Zwischenglieder in Betracht kommt — die gleiche ist:

Phtalsäure: CH=CH—C(CO·OH)=C(CO·OH)—CH=CH (Ring) bezw. CH—CH=C(CO·OH)—C(CO·OH)=CH—CH (Ring); Bernsteins.: CH_2—CO·OH, CH_2—CO·OH; Maleïns.: CH—CO·OH : CH—CO·OH.

Es scheint mithin, dass die Orthostellung zweier Substituenten des Benzolkerns stereochemisch ziemlich gleichwerthig ist der 1.4-Stellung in offenen Ketten, die Meta-Stellung dagegen erheblich verschieden von der 1.5-Stellung; denn im Gegensatz zu der leicht anhydrisirbaren Glutarsäure bildet die Isophtalsäure kein inneres Anhydrid (vgl. dagegen die Hexahydroderivate in Gruppe C des zweiten Buches).

Dass die Phtalsäuren leicht hydrirt[1] werden können, wurde schon S. 536 hervorgehoben; die Wasserstoffaufnahme erfolgt bei der Ortho- und Tere-Phtalsäure schon rasch durch Behandlung der kalten alkalischen Lösung mit Natriumamalgam, bei der Isophtalsäure schwerer. Ueber die Reductionsprodukte vgl. Gruppe C des zweiten Buches.

Unter den aromatischen Dicarbonsäuren ist die **Orthophtalsäure**[2], [*Benzendicarbonsäure* (*1.2*)] — gewöhnlich schlechtweg **Phtalsäure** genannt — wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer praktischen Verwendung und vielseitigen wissenschaftlichen Bearbeitung weitaus die wichtigste. Seit der Entdeckung der „Phtaleïne“ (vgl. Bd. II, Th. II, S. 154 ff.) durch Baeyer bildet sie den Gegenstand technischer Gewinnung. Für die fabrikmässige Darstellung[3] benutzt man ihre Bildung bei der Oxydation von

[1] Baeyer, Ann. **245**, 108 (1888); **258**, 157 (1890); **276**, 258 (1893). — Vgl. dazu auch Thiele, Ann. **306**, 130 (1899).

[2] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen auch: Schunck, Ann. **66**, 197 (1848). — Wolff u. Strecker, Ann. **75**, 25 (1850). — Weith, Ber. **7**, 1057 (1874). — Weith u. Bindschedler, ebenda, 1106. — Guyard, Bull. **29**, 247 (1878). — Piccard, Ber. **12**, 579 (1879). — Birnbaum u. Reinherz, Ber. **15**, 460 (1882). — Sandmeyer, Ber. **18**, 1499 (1885). — Guye, Ann. **238**, 323 Anm. (1887). — Saltzer, Ber. **30**, 1497 (1897). — H. Meyer, Monatsh. **22**, 578 (1901).

[3] Vgl.: P. u. E. Depouilly, Ztschr. Chem. **1865**, 507. — Friedländer, Fortschr. d. Theerf.-Fabr. I, 817 (Berlin 1888). — Tscherniak, D. R.-P. 79693, 86914; Friedländer, IV, 162, 163; Ber. **31**, 139 (1898). — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-P. 91202; Friedländer IV, 164. — Graebe, Ber. **29**, 2806 (1896). — F. Darm-

Naphtalin und gewissen Naphtalinderivaten[1] (vgl. S. 579). Während man anfangs zu diesem Zweck Naphtalin zunächst der Einwirkung von Chlor unterwarf und das so entstandene rohe Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure oxydirte, hat man schon Mitte der achtziger Jahre diese lästige Methode verlassen und ist zu Verfahren übergegangen, bei welchen Naphtalin oder seine Sulfosäuren mit Chromsäure, Permanganaten oder Manganaten zu Phtalsäure direct oxydirt werden, oder eventuell zunächst das intermediäre Oxydationsprodukt — Phenylglyoxylcarbonsäure $C_6H_4(CO_2H)(CO\cdot CO_2H)$ (Phtalonsäure) — isolirt wird. Ein wohlfeiles technisches Produkt ist die Phtalsäure indess erst in den letzten Jahren durch ein von Sapper in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgefundenes Verfahren geworden, welches darin besteht, dass Naphtalin mit hochconcentrirter Schwefelsäure und Quecksilbersulfat auf Temperaturen oberhalb 300° erhitzt wird. — Von sonstigen Bildungsweisen der Phtalsäure erscheint theoretisch merkwürdig die Entstehung bei der Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure[2]; da bei dieser Reaction auch Ameisensäure auftritt, so erklärt sich vermuthlich die Bildung der Phtalsäure durch eine Synthese, die durch die Wirkung des Oxydationsmittels auf das Gemisch von Ameisensäure mit Benzol bezw. Benzoësäure vermittelt wird.

Die Orthophtalsäure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Täfelchen. Sie besitzt keinen ganz bestimmten Schmelzpunkt[2,3,4], da sie während des Schmelzens gleichzeitig unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergeht; man findet den Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens zwischen 180° und 200°, gewöhnlich bei etwa 195°. 100 Th. Wasser lösen[2,4,5] bei 14°: 0·54 Th., bei 99°: 18·0 Th., 100 Th. abs. Alkohol bei 18°: 11·8 Th. Phtalsäure. Von den beiden anderen Phtalsäuren ist die Orthosäure sehr leicht durch ihre Krystallisationsfähigkeit, durch ihre relative Leichtlöslichkeit und den verhältnissmässig niederen Schmelzpunkt, ferner durch den schon bei gelindem Erhitzen erfolgenden Uebergang in das leicht sublimirbare und in äusserst charakteristischen Nadeln sich verdichtende Anhydrid (S. 584), endlich durch die prächtige „Fluoresceïn-Reaction" (vgl. S. 414) zu unterscheiden, welche das Anhydrid beim Erhitzen mit Resorcin giebt. Im Gegensatz zu den stellungsisomeren Dicarbonsäuren wird sie von Chromsäuregemisch leicht

---

städter, D. R.-P. 109012; Friedländer V, 664. — Brunck, Ber. **33**, Sonderheft S. LXXX (1900).

[1] Laurent, Ann. **19**, 38 (1836); **41**, 108 (1842). — Marignac, Ann. **42**, 215 (1842). — Lossen, Ann. **144**, 71 (1867). — Häussermann, Jb. **1877**, 763, 1158. — Beilstein u. Kurbatow, Ann. **202**, 215 (1880).

[2] Carius, Ann. **148**, 60 (1868).

[3] F. Lossen, Ann. **144**, 76 (1867). — Ador, Ann. **164**, 230 Anm. (1872).

[4] Graebe, Ann. **238**, 321 (1887). Ber. **29**, 2802 (1896) (vgl. dazu Howe, Chem. Centralbl. **1896 II**, 30 u. Wheeler, Chem. Centralbl. **1897 I**, 236).

[5] Bourgoin. Bull. **29**, 247 (1878).

vollständig oxydirt[1] und ist daher vermittelst dieses Oxydationsmittels nicht (wohl aber durch Kaliumpermanganat oder Salpetersäure) aus Orthoxylol bezw. Orthotoluylsäure erhältlich (vgl. S. 107). Beim Erhitzen mit Aetznatron auf etwas über 300° oder mit Kalk auf 330—350° liefert sie reichlich Benzoësäure, beim Destilliren mit Kalk Benzol. — Verwendet wird die Phtalsäure in der Farbstofftechnik zur Bereitung der Phtaleïn- und Rhodamin-Farbstoffe (vgl. Bd. II, Th. II, S. 171—173). In den letzten Jahren hat sie eine ausserordentliche Bedeutung als Zwischenproduct in der Reihe von technischen Processen gewonnen, welche vom Naphtalin zum künstlichen Indigo führen (vgl. S. 586 bei Phtalimid.) In den Handel kommt die Säure meist in der Form des Anhydrids.

Zahlreiche Derivate der Phtalsäure sind bekannt. Unter ihnen ist zunächst das **Phtalylchlorid**[2] $C_8H_4O_2Cl_2$ — eine ölige Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt, bei 276° siedet und bei 20° das spec. Gewicht 1·409 besitzt, durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid leicht darstellbar — durch seine Umsetzungen interessant (vgl. auch Succinylchlorid Bd. I, S. 659). Die meisten seiner Reactionen lassen sich nämlich einfacher deuten, wenn man annimmt, dass es nicht die Constitution eines gewöhnlichen Säurechlorids $C_6H_4(CO{\cdot}Cl)_2$ besitzt, sondern vielmehr der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ entsprechend beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthält[3]. So liefert es durch Reduction mit Zink und Salzsäure das Phtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ (vgl. Kap. 37), durch Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das Phtalophenon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ (Bd. II, Th. II, S. 153—154, 168—169), durch Behandlung mit Ammoniak die Orthocyanbenzoësäure:

---

[1] Fittig u. Bieber, Ann. **156**, 242 (1870).

[2] H. Müller, Jb. **1863**, 393. — Ador, Ann. **164**, 229 (1872). — v. Gerichten, Ber. **13**, 417 (1880). — Friedel, Bull. **32**, 595 Anm. (1879). — Graebe u. Zschokke, Ber. **17**, 1175 (1884). — Brühl, Ann. **235**, 13 (1886). — Claus u. Hoch, Ber. **19**, 1187 (1886). — Graebe, Ann. **238**, 329 Anm. (1887). — Auger, Ann. ch. [6] **22**, 295 (1891). — Hoogewerff u. v. Dorp, Rec. trav. chim. **11**, 84 (1892). — Vgl. auch Vorländer, Ber. **30**, 2269, Anm. (1897).

[3] Mit dem Phtalylchlorid kann in Parallele gesetzt werden das Chlorid der Ortho-Sulfobenzoësäure (vgl. S. 572), welches nach Untersuchungen von Remsen in den beiden Formen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{\cdot}Cl\\SO_2{\cdot}Cl\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}\right\rangle O$$

existenzfähig ist. Vgl. Chem. Centralbl. **1895 II**, 43—45; **1897 I**, 231—234.

$$C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C(:NH)}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CN}_{CO\cdot OH}\ .$$

Wenn andererseits durch Einwirkung von Natriumalkoholaten aus Phtalylchlorid die gleichen, wohl zweifellos der Formel $C_6H_4(CO\cdot OR)_2$ entsprechenden Ester[1] entstehen, wie durch Umsetzung zwischen phtalsaurem Silber und Alkylhalogeniden, so darf hieraus kaum ein Argument für die Formel $C_6H_4(COCl)_2$ des Chlorids hergeleitet werden. Denn das Chlorid $C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$ könnte wohl gleichzeitig mit dem Austausch der Chloratome ein Molecül Natriumalkoholat addiren:

$$C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O + 3\,NaO\cdot C_7H_7 = C_6H_4\langle{}^{C(O\cdot C_7H_7)_2\cdot ONa}_{CO\cdot O\cdot C_7H_7} + 2\,NaCl\,,$$

die so entstehende Verbindung aber würde sofort wieder Natriumalkoholat unter Bildung des normalen Phtalsäureesters abspalten:

$$C_6H_4\langle{}^{C(O\cdot C_7H_7)_2\cdot ONa}_{CO\cdot O\cdot C_7H_7} - C_7H_7\cdot ONa = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O\cdot C_7H_7}_{CO\cdot O\cdot C_7H_7}\ .$$

Das schon mehrfach erwähnte **Phtalsäureanhydrid**[2] — Schmelzpunkt: 128°, Siedepunkt: 284.5° (corr.) —, welches aus Phtalsäure sehr leicht durch Erhitzen oder Behandlung mit wasserentziehenden Agentien entsteht, ist dem äusseren Ansehen nach eine der schönsten organischen Verbindungen. Schon bei der Sublimation im Laboratoriumsmassstab erhält man es in prächtigen Nadeln, bei der technischen Herstellung aber werden Spiesse von fast beliebiger Länge gewonnen. Für die Leichtigkeit, mit der es sich aus Phtalsäure bildet, ist der Umstand charakteristisch, dass es sogar aus der neutralen oder schwach alkalischen Lösung der Phtalsäure durch kurzes Schütteln mit Essigsäureanhydrid niedergeschlagen wird[3]. Die wässerige Lösung, welche man durch längeres Schütteln des Anhydrids mit Wasser erthält, enthält neben Phtalsäure auch unverändertes Anhydrid[4].

Schüttelt man Phtalsäureanhydrid mit einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung, so erhält man die **Phtalmonopersäure** $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot OH$ und die **Peroxydphtalsäure** $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ neben einander in Form

[1] Vgl.: Graebe, Ber. **16**, 860 (1883). — R. Meyer u. Jugilewitsch, Ber. **28**, 1577 (1895); **30**, 780 (1897). — Vgl. auch Graebe, Ann. **238**, 326 (1887).

[2] Marignac, Ann. **24**, 219 (1842). — Lossen, Ann. **144**, 76 (1867). — Anschütz, Ber. **10**, 326 (1877). — Anschütz u. Schultz, Ann. **196**, 48 (1878). — Graebe u. Zschokke, Ber. **17**, 1176 Anm, (1884). — Lachowicz, ebenda, 1283. — Friedel u. Crafts, Bull. **35**, 503 (1881). — Etard, Bull. [3] **9**, 86 (1893). — Koenigs u. Hoerlin, Ber. **26**, 817 (1893). — Curtius u. Foersterling, J. pr. [2] **51**, 371 (1895).

[3] Oddo u. Manuelli, Chem. Centralbl. **1897 I**, 40.

[4] van de Stadt, Ztschr. f. physik. Chem. **31**, 250 (1899).

ihrer Salze[1]. Erstere ist als freie Säure leicht, letztere schwer in Wasser löslich. Durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumsuperoxydhydrat ist das **Phtalylsuperoxyd**[2] $C_6H_4:C_2O_4$ erhalten worden — ein farbloses, mikrokrystallinisches, in Solventien unlösliches, beim raschen Erhitzen explodirendes Pulver, welches beim Verseifen mit der berechneten Menge eiskalter Natronlauge Phtalmonopersäure liefert.

Aus dem Phtalsäureanhydrid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak in der Hitze das **Phtalimid**[3] $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$ — eine in zarten weissen Blättchen sublimirende, bei 233·5° (corr.) schmelzende Substanz; bemerkenswerth für die Leichtigkeit, mit welcher Atomverschiebungen zwischen zwei Orthosubstituenten zuweilen eintreten können, ist seine Bildung durch Schmelzen der isomeren o-Cyanbenzoësäure:

$$C_6H_4\langle{}^{CN}_{CO\cdot OH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH.$$

Das Phtalimid, welches mit dem Succinimid (vgl. Bd. I, S. 661—662) in Parallele gesetzt werden kann, löst sich unter Salzbildung leicht in kalter Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder unverändert aus der Lösung abgeschieden. In krystallisirter Form — als weisse Blättchen — erhält man sein Kaliumsalz $C_6H_4:C_2O_2NK$ aus der alkoholischen Phtalimidlösung durch Fällen mit alkoholischem Kali. Dieses leicht zugängliche Salz hat Gabriel[4] mit seinen Schülern zum Ausgangspunkt für die Gewinnung äusserst zahlreicher und mannigfach constituirter Amine gemacht, indem er zunächst organische Halogenverbindungen mit leicht austauschbarem Halogenatom darauf einwirken liess und die so gewonnenen substituirten Phtalimide dann direct oder eventuell erst nach weiteren Veränderungen des eingeführten Restes spaltete (vgl. Bd. I, S. 233—234, 630, 631, 633, 636; Bd. II Th. I, S. 241).

---

[1] Baeyer u. Villiger, Ber. **34**, 762 (1901).

[2] v. Pechmann u. Vanino, Ber. **27**, 1511 (1894).

[3] Laurent, Ann. **19**, 47 (1836); **41**, 110 (1842). — Marignac, Ann. **42**, 220 (1842). — Michael, Ber. **10**, 579 Anm. (1877). — Biedermann, ebenda, 1166. — Lassar Cohn, Ann. **205**, 300 (1880). — Landsberg, Ann. **215**, 181 (1882). — Aschan, Ber. **19**, 1399 (1886). — Graebe, Ann. **247**, 294 Anm. (1888). — Auger, Ann. ch. [6] **22**, 307 (1891). — Hoogewerff u. v. Dorp, Rec. trav. chim. **11**, 93 (1892). — Blacher, Ber. **28**, 2353, 2358 (1895). — Oechsner de Coninck, Compt. rend. **122**, 34 (1896). — Mathews, Chem. Centralbl. **1896 II**, 665. — Posner, Ber. **30**, 1698 (1897). — F. Sachs, Ber. **31**, 3230 (1898). — Bayer & Co., Chem. Centralbl. **1899 I**, 1260. — H. Meyer, Monatsh. **21**, 942 (1900).

[4] Gabriel u. A., Ber. **20**, 2225 (1887); **21**, 566, 2669 (1888); **22**, 1137, 2223, 3249, 3337 (1889); **23**, 87, 994, 1058, 1168, 1767, 3692 (1890); **24**, 1110, 2198, 2633, 3098, 3104 (1891); **25**, 3011, 3049, 3056 (1892); **26**, 1856, 2140, 2198, 2213, 2850 (1893); **27**, 928, 1041, 2165, 2172, 3102 (1894); **28**, 2986 (1895); **29**, 2399, 2526 (1896); **30**, 2497 (1897). Sitzungsberichte der Berliner Akademie **1888** XXVI; **1890 L**. — Vgl. auch E. Fischer, Ber. **34**, 455 (1901).

In grösstem Massstab wird das Phtalimid zur Zeit technisch bereitet, um durch Behandlung mit alkalischer Chlorlösung in die Anthranilsäure (S. 575) übergeführt zu werden, welche zur Gewinnung des künstlichen Indigos dient.

Darstellung von Phtalimid und Phtalimidkalium: Man löst Phtalsäureanhydrid in Ammoniak, verdampft die Lösung und schmilzt den Rückstand in einer mit Trichter bedeckten Schale zusammen, so lange noch Wasser entweicht. 80 g des so bereiteten Phtalimids löst man in ca. 1600 ccm absolutem Alkohol und vermischt die heisse Lösung mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis; das nunmehr ausfallende Phtalimidkalium muss bald abfiltrirt werden, damit sich ihm nicht phtalaminsaures Kalium beimengt.

Darstellung von Bromäthylphtalimid $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ als Beispiel der GABRIEL'schen Phtalimidreaction: Man erhitzt ein Gemisch von 100 g Phtalimidkalium und 300 g Aethylenbromid unter Rückfluss bis zum lebhaften Sieden des Aethylenbromids im Oelbade (150—170°), bis ein gleichmässiger durchscheinender Syrup entstanden ist. Nach dem Abkühlen auf 100° treibt man das unveränderte Aethylenbromid (ca. 200 g) durch Wasserdampf ab. Das rückständige Produkt wird — nachdem es einmal aus ca. 150 ccm 96 %igem siedendem Alkohol umkrystallisirt ist — in ca. 240 g siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, welcher eine kleine Menge (ca. 8 g) Aethylendiphtalimid $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$ ungelöst lässt, während beim Erkalten der Schwefelkohlenstofflösung ca. 93 g Bromäthylphtalimid auskrystallisiren.

Für das Phtalimid sind zwei Formeln:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(:NH)\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

denkbar. Während man das Phtalimid selbst nur in einer Form kennt, sind ausser den substituirten Phtalimiden, welche aus Phtalimidkalium oder durch Destillation der phtalaminsauren Aminsalze entstehen, noch isomere substituirte Isophtalimide[1] bekannt, welche im Gegensatz zu den substituirten Phtalimiden wahrscheinlich der Formel II entsprechen. Sie entstehen aus den Phtalalkylaminsäuren durch Einwirkung von Acetylchlorid, z. B.:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \cdot NH \cdot CH_3\\CO \cdot OH\end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(:N \cdot CH_3)\\CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

Phtalonitril[2] $C_6H_4(CN)_2$ (*1.2 Dicyanbenzen*) schmilzt bei 140—141° und ist geruchlos.

Unter den Kernsubstitutionsprodukten der Phtalsäure sind die Tetrahalogenderivate[3] erwähnenswert. Die **Tetrachlorphtalsäure** $C_6Cl_4(CO_2H)_2$ wurde

[1] HOOGEWERF u. v. DORP, Rec. trav. chim. **13**, 93 (1894). — v. D. MEULEN. ebenda, **15**, 286, 323 (1896). — Vgl. auch KUHARA u. FUKUI, Am. chem. Journ. **26**, 454 (1901).

[2] PINNOW u. SÄMANN, Ber. **29**, 630 (1896). — POSNER, Ber. **30**, 1698 (1897).

[3] GRAEBE, Ann. **149**, 18 (1869); **238**, 318 (1887). — CLAUS u. SPRUCK, Ber. **15**, 1401 (1882). — BLÜMLEIN, Ber. **17**, 2493 (1884). — Gesellsch. f. chem. Ind. D. R.-Pat. 32564; vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschr. d. Theerfarbenfabr. **I**, 318 (Berlin 1888). — CLAUS u. WENZLIK, Ber. **19**, 1166 (1886). — ZINCKE u. GÜNTHER, Ann. **272**, 266 (1892). — RUPP, Ber. **29**, 1633 (1896). — GRAEBE u. BUENZOD, Ber. **32**, 1994 (1899).

zuerst durch Oxydation eines Pentachlornaphtalins erhalten; später benutzte man für ihre technische Darstellung ihre Bildung durch Chlorirung von Phtalsäureanhydrid bei ca. 200° in Gegenwart von Antimontrichlorid; beim Erhitzen zerfällt sie leicht in Wasser und ihr Anhydrid $C_6Cl_4(CO)_2O$, welches bei 252° (corr.) schmilzt. Sie dient zur Herstellung einiger Phtaleïnfarbstoffe (Phloxin und Rose bengale). — Die Tetrahalogenphtalsäuren geben bei der Esterificirung[1] mit Alkohol und Chlorwasserstoff reichlich Monomethylester, z. B. $C_6Cl_4(CO \cdot O \cdot CH_3)(CO_2H)$, während man nach den sonst bei der Esterbildung aromatischer Säuren beobachteten Gesetzmässigkeiten (vgl. S. 543—544) erwarten sollte, sie unter diesen Bedingungen nicht esterificirbar zu finden, da beide Carboxylgruppen durch Orthosubstituenten eingeengt sind (vgl. auch S. 591—592); diese Ausnahme ist indessen wohl nur scheinbar, da diese Säuren höchstwahrscheinlich bei den Bedingungen des Esterbildungsversuchs zunächst in ihre Anhydride übergehen, die dann durch Addition von Alkohol erst die sauren Ester liefern.

Im Vergleich mit der Ortho-Phtalsäure beanspruchen die beiden stellungsisomeren Dicarbonsäuren weit geringeres Interesse. Die **Isophtalsäure**[2] [*Benzendicarbonsäure (1.3)*] wird am besten durch 6—8 stündiges Kochen von Meta-Xylol (10 g) mit alkalischer Permanganatlösung (60 g $KMnO_4$ und 10 g NaOH in 1 Liter Wasser) dargestellt[3], bemerkenswerth ist, dass sie neben Terephtalsäure auch durch starkes Erhitzen von Natriumbenzoat für sich entsteht. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, haarfeinen Nadeln. Von der Ortho-Phtalsäure ist sie leicht daran zu unterscheiden, dass sie erst oberhalb 330° schmilzt, dann unzersetzt — ohne Anhydridbildung — sublimirt, und daran, dass sie viel schwerer löslich in Wasser ist; sie braucht 460 Th. siedenden Wassers, 7800 Th. Wasser von 25° zur Lösung. Ferner ist ihr Bariumsalz $C_8H_4O_4Ba + 6H_2O$ im Gegensatz zu denjenigen der Ortho- und Tere-Phtalsäure sehr leicht in Wasser löslich, ihr Dimethylester im Gegensatz zu dem flüssigen Orthophtalsäuredimethylester leicht krystallisirbar (Schmelz-

---

[1] V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 3148 (1894). — V. Meyer, Ber. **29**, 839 Anm. 4 (1896). — Rupp, ebenda, 1625. — R. Meyer u. Jugilewitsch, Ber. **30**, 784 (1897). — Vgl. auch Graebe, Ber. **33**, 2026 (1900). — Marckwald u. Mc. Kenzie, Ber. **34**, 486 (1901). — Mc. Kenzie, Journ. Soc. **79**, 1135 (1901).

[2] Fittig u. Velguth, Ann. **148**, 11 (1868). — Storrs u. Fittig, Ann. **153**, 284 (1869). — Ador u. V. Meyer, Ann. **159**, 16 (1871). — Barth u. Senhofer, Ann. **159**, 228 (1871); **174**, 236 (1874). — V. Meyer, Ann. **156**, 275 (1870). Ber. **6**, 1146 (1873). — V. Meyer u. Stüber, Ann. **165**, 165 (1873). — Baeyer, Ann. Suppl. **7**, 30, 40 (1870). Ann. **166**, 334, 340 (1873). — v. Richter, Ber. **6**, 876, 879 (1873). — Conrad, ebenda, 1395. — Schreder, Ann. **172**, 95 (1874). — Wurster, Ann. **176**, 149 (1875). — Limpricht, Ann. **180**, 92 (1875). — V. Meyer u. Michler, Ber. **8**, 672 (1875). — Weith u. A. Landolt, ebenda, 721. — Nölting, ebenda, 1112. — Sandmeyer, Ber. **18**, 1498 (1885). — Kipping, Ber. **21**, 45 (1888). — Lossen u. Rahnenführer, Ann. **266**, 30 (1891). — Villiger, Ann. **276**, 256 (1893). — Salzer, Ber. **30**, 1498 (1897). — Baeyer u. Villiger, Ber. **31**, 1404 (1898).

[3] Vgl. Seidel, Elektrolyt. Reduction aromat. Nitrosäuren (Dissertat. Heidelberg. 1894), S. 23.

punkt: 67—68°). — Ihr Nitril[1] $C_6H_4(CN)_2$ (*1.3-Dicyanbenzen*) schmilzt bei 160—161°.

Die **Terephtalsäure**[2] $C_6H_4(CO_2H)_2$ [*Benzendicarbonsäure (1.4)*] ist leicht durch Oxydation der p-Toluylsäure $C_6H_4(CO_2H)(CH_3)$ darzustellen (vgl. unten). Sie wird beim Fällen ihrer Salzlösungen durch Säuren als weisser, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinender Niederschlag erhalten; erhitzt man sie mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 230°, so gewinnt man sie in prismatischen Krystallen. Sie sublimirt bei ca. 300° ohne vorher zu schmelzen und ohne Anhydridbildung; in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich (1 : 67000), ebenso in Alkohol und Aether. Ihr Dimethylester krystallisirt in prächtigen Nadeln und schmilzt bei 140°. Ihr Nitril[3] $C_6H_4(CN)_2$ (*1.3-Dicyanbenzen*) schmilzt bei 219°.

Darstellung von Terephtalsäure: Man löst 5 g Toluylsäure (S. 533) in einer Lösung von 3 g Aetznatron in 250 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade und versetzt allmählich mit einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung, bis nach längerem Erwärmen die zuletzt zugesetzte Portion nicht mehr entfärbt wird. Dann reducirt man das noch vorhandene Permanganat durch Zusatz von etwas Alkohol, filtrirt die jetzt farblose Lösung von Braunstein ab und versetzt sie darauf mit Salzsäure, um die Terephtalsäure auszufällen.

Unter den **Monomethyl-Homologen der Phtalsäuren**[4] $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ sei die **Uvitinsäure**[5] [*1-Methylbenzendicarbonsäure (3.5)*]. — Schmelzpunkt 290—291°, K = 0·030 — hervorgehoben, welche man durch Oxydation von Mesitylen (vgl.

---

[1] Barth u. Senhofer, Ann. **174**, 236 (1874). Ber. **8**, 1481 (1875). — Limpricht, Ann. **180**, 92 (1875). — Körner u. Monselise, Jb. **1876**, 374. — Billeter u. Steiner Ber. **20**, 231 (1887). — Goldberg, Ber. **22**, 2976 (1889).

[2] Caillot, Jb. **1847/48**, 728. — de la Rue u. H. Müller, Ann. **121**, 87 (1862). — Schwanert, Ann. **132**, 257 (1864). — Beilstein, Ann. **133**, 41 (1864). — Beilstein u. Yssel, Ann. **137**, 308 (1866). — Remsen, Ber. **5**, 379 (1872). — Barth u. Senhofer, Ann. **174**, 242 (1874). — Limpricht, Ann. **180**, 88 (1875). — V. Meyer u. Michler, Ber. **8**, 674 (1875). — Nölting, ebenda, 1113. — Sandmeyer, Ber. **18**, 1497 (1885). — Bonz, ebenda, 2305. — Hell u. Rockenbach, Ber. **22**, 508 (1889). — Baeyer, Ann. **245**, 140 (1888); **251**, 284 (1889). — V. Meyer, Ber. **28**, 2774 (1895). — E. Fischer u. Speier, ebenda, 3255. — Rupp, Ber. **29**, 1625 (1896). — Perkin jun. u. Sprankling, Journ. Soc. **75**, 12, 18 (1899). — Baeyer u. Villiger, Ber. **34**, 746, 762 (1901).

[3] Irelan, Ztschr. Chem. **1869**, 164. — Ganrrick, ebenda, 551. — Barth u. Senhofer, Ann. **174**, 242 (1874). — Limpricht, Ann. **180**, 89 (1875). — Körner u. Monselise, Jb. **1876**, 374. — Biltz, Ber. **25**, 2543 (1892).

[4] Fittig u. Laubinger, Ann. **151**, 276 (1869). — Senhofer, Ann. **164**, 134 (1872). — O. Jacobsen, Ber. **10**, 859 (1877); **14**, 2112 (1881). — Krinos, Ber. **10**, 1493 (1877). — Claus, Ber. **19**, 233 (1886). J. pr. [2] **42**, 509 (1890). — Hjelt u. Gadd, Ber. **19**, 868 (1886). — v. Niementowski, Monatsh. **12**, 620 (1891). — Young, Ber. **25**, 2106 (1892). — Graebe u. Bossel, Ber. **26**, 1798 (1893). Ann. **290**, 213 (1896). — Collie u. Wilsmore, Chem. Centralbl. **1896 I**, 928. — Bentley u. Perkin, Journ. Soc. **71**, 157 (1897).

[5] Finck, Ann. **122**, 184 (1862). — Baeyer, Ztschr. Chem. **1868**, 119. — Fittig u. Furtenbach, Ann. **147**, 295 (1868). — Böttinger u. Ramsay, Ann. **168**, 255 (1873). — Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 397 (1890). — Böttinger, Arch. f. Pharm. **234**, 54 (1896). — Wolff, Ann. **305**, 125 (1899).

S. 590—591) mit Salpetersäure gewinnen kann. Besonders interessant ist ihre synthetische Bildung (vgl. auch S. 580) beim Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser (vgl. Bd. I, S. 958). Neuere Untersuchungen dieses schon frühzeitig aufgefundenen Ueberganges von der aliphatischen in die aromatische Reihe haben gezeigt, dass hierbei als Zwischenprodukt eine Methyldihydrotrimesinsäure auftritt, deren Bildung man sich durch die folgenden Gleichungen erklären kann:

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CO_2H \;=\; \begin{array}{l} CH_3\cdot C(OH)\cdot CO_2H \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot CO_2H \end{array},$$

```
 CH3   CO2H                                     CH3   CO2H
   \   /                                          \   /
    C·OH    CO·CO2H                                 C              OH·CO·CO2H
   /                                              /   \
 CH2   +    CH2          =                     CH2    CH    +                      ;
  |          |                                  |      ‖           2H2O
CO2H·CO     C(OH)·CO2H                    CO2H·C      C·CO2H
           /                                     \    /
         CH3                                       CH
```

aus der Methyldihydrotrimesinsäure geht dann durch Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen und Abspaltung von Kohlendioxyd die Uvitinsäure hervor:

```
    CH3   CO2H                                  CH3
      \   /                                      |
        C                                        C
      /   \                                    //  \
   CH2     CH         ——————→                CH     CH
    |      ‖                                  |     ‖
CO2H·C     C·CO2H                        CO2H·C     C·CO2H   .
      \\  /                                    \\  /
        CH                                       CH
```

Man stellt die Säure am besten dar, indem man Brenztraubensäure zunächst durch Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade in die eben besprochene, bei dieser Arbeitsweise sehr reichlich entstehende Methyldihydrotrimesinsäure überführt und letztere dann mit conc. Schwefelsäure auf 125—150° erwärmt, wodurch sie quantitativ in Uvitinsäure verwandelt wird.

II. Säuren mit drei und mehr Carboxylgruppen.

Unsere Kenntnisse in dieser Gruppe datiren im Wesentlichen von einer bedeutungsvollen Untersuchung Baeyer's[1] über die Mellithsäure. Baeyer erkannte diese Säure, welche schon 1799 von Klaproth im Honigstein entdeckt und später von Wöhler, Liebig, Erdmann u. A. untersucht war, als das denkbar carboxylreichste Benzolderivat, nämlich als Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$. Im Verlauf seiner umfassenden Arbeit charakterisirte er ferner die durch directe oder indirecte Carboxylabspaltung aus der Mellithsäure hervorgehenden isomeren Tri- und Tetra-Carbonsäuren des Benzols. Letztere sind theilweise auch durch andere Bildungsweisen zugänglich geworden.

---

[1] Ann. Suppl. 7, 1 (1870).

Hemimellithsäure[1] $C_6H_3(CO_2H)_3$ [benachbarte Benzoltricarbonsäure, *Benzentricarbonsäure* (*1.2.3*)] — dem Hemellithol (S. 110) entsprechend — wird am bequemsten durch weitere Oxydation der Naphtalsäure, welche durch Oxydation des Acenaphtens entsteht, erhalten, wobei als Zwischenprodukt Phenylglyoxyldicarbonsäure sich bildet:

$CH_2—CH_2$ Acenaphten → CO_2H CO_2H Naphtalsäure → CO_2H, $—CO·CO_2H$, $—CO_2H$ Phenylglyoxyldicarbonsäure → CO_2H, $—CO_2H$, $—CO_2H$ Hemimellithsäure.

Sie krystallisirt aus Wasser mit 2 Molecülen Krystallwasser in schönen Tafeln, die bei 100° rasch wasserfrei werden, und löst sich bei 19° in ca. 30 Th. Wasser, in heissem Wasser viel reichlicher. Erhitzen führt bei 190° zur Anhydridbildung: das Anhydrid $C_6H_3(CO_2H)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ schmilzt bei 196° und zerlegt sich oberhalb 300° in Phtalsäureanhydrid (S. 584) und Kohlensäure. Setzt man zur wässerigen Lösung der Säure Chlorkaliumlösung, so fallen sofort Blättchen des in kaltem Wasser schwerlöslichen Monokaliumsalzes $C_9H_5O_6K + 2H_2O$ aus.

Trimellithsäure[2] $C_6H_3(CO_2H)_3$ [asymmetrische Benzoltricarbonsäure, *Benzentricarbonsäure* (*1.2.4*)] — dem Pseudocumol (S. 110) entsprechend — kann durch erschöpfende Oxydation des Pseudocumols erhalten werden; sie entsteht auch aus Hydropyromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure und bei der Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. Sie scheidet sich aus der conc. wässerigen Lösung in kugel- oder linsenförmigen Krystallgruppen aus und schmilzt bei 224—225° unter Bildung ihres Anhydrids $C_9H_4O_5$ (Schmelzpunkt 158°).

Trimesinsäure[3] $C_6H_3(CO_2H)_3$ [symmetrische Benzoltricarbonsäure, *Benzentricarbons*äure (*1.3.5*)] — dem Mesitylen entsprechend — kann durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs bezw. der aus ihm durch gemässigte Oxydation entstehenden Mono- und Di-Carbonsäure — am besten aus der synthetisch leicht gewinnbaren Uvitinsäure — gewonnen werden:

---

[1] Baeyer, Ann. Suppl. **7**, 31 (1870). — Graebe u. Bossel, Ber. **26**, 1798 (1893). — Jeiteles, Monatsh. **15**, 815 (1894). — Graebe u. Leonhardt, Ann. **290**, 217 (1896). — C. Liebermann, Ber. **30**, 695 (1897). — Ephraim, Ber. **31**, 2084 (1898). — Baeyer u. Villiger, Ber. **32**, 2437 (1899).

[2] Baeyer, Ann. Suppl. 7, 40 (1870); Ann. **166**, 340 (1873). — Schreder, Ann. 172, 94 (1874). — Krinos, Ber. **10**, 1494 (1877). — Hammerschlag, Ber. **11**, 88 (1878). — Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1257 (1879). — Effront, Ber. **17**, 2337 (1884). — Rée, Ann. **233**, 230 (1886). — Ahrens, Ber. **19**, 1634 (1886). — Ekstrand, J. pr. [2] 43, 427 (1891). — Baeyer u. Villiger, Ber. **32**, 2445 (1899).

[3] Fittig, Ann. **141**, 153 (1867). — Fittig u. Furtenbach, Ann. **147**, 304 (1868). — Baeyer, Ztschr. Chem. **1868**, 119. Ann. Suppl. **7**, 22 (1870). Ann. **166**, 340 (1873). Ber. **19**, 2185 (1886). — O. Jacobsen, Ber. **7**, 1435 (1874). — Böttinger, ebenda, 1781. — Friedel u. Balsohn, Bull. **34**, 636 (1880). — Jackson u. Wing, Ber. **19**, 900 (1886). — Piutti, Ber. **20**, 537 (1887). — Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 398 (1890). — v. Pechmann, Ann. **264**, 295 (1891). — Reformatsky, Chem. Centralbl. **1898 II**, 473. — Wolff, Ann. **305**, 129, 152 (1899). — Lawrence u. Perkin jun., Chem. Centralbl. **1901 I**, 822.

CH_3–C₆H₃(–CH_3)(–CH_3)
Mesitylen, S. 110

CH_3–C₆H₃(–CO_2H)(–CH_3)
Mesitylensäure, S. 539

CH_3–C₆H₃(–CO_2H)(–CO_2H)
Uvitinsäure, S. 588—589

CO_2H–C₆H₃(–CO_2H)(–CO_2H)
Trimesinsäure.

Aus Mellithsäure (S. 592) entsteht sie durch starkes Erhitzen mit Glycerin. Interessant ist ihre Bildung durch Polymerisation der Propiolsäure (Bd. I, S. 517) und durch Selbstcondensation des Formylessigesters (Bd. I, S. 950). Sie krystallisirt aus Wasser in Prismen, beginnt oberhalb 300° zu sublimiren und schmilzt bei 345—350°.

Die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren $C_6H_2(CO_2H)_4$:

Prehnitsäure | Mellophansäure | Pyromellithsäure

entsprechen den drei isomeren Tetramethylbenzolen (S. 102) — Prehnitol, Isodurol und Durol — und sind aus diesen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation erhältlich. Aus Mellithsäure (S. 592) entsteht die Pyromellithsäure durch trockene Destillation, während Prehnitsäure und Mellophansäure (neben Trimesinsäure) beim Erhitzen der Hexahydromellithsäuren mit conc. Schwefelsäure erhalten werden. **Prehnitsäure**[1] [*Benzentetracarbonsäure (1.2.3.4)*] krystallisirt in warzenförmig gruppirten Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, wird oberhalb 100° wasserfrei, beginnt bei 239° unter Anhydridbildung zu schmelzen, ist bei ca. 250° gänzlich geschmolzen und schmilzt nach dem Erstarren wieder bei 239°; ihre Lösung giebt in der Hitze sofort mit Chlorbarium einen aus Prismen bestehenden Niederschlag. — **Mellophansäure**[2,3] [*Benzentetracarbonsäure (1.2.3.5)*] krystallisirt wasserfrei in kleinen vierseitigen Prismen, beginnt gegen 220° zusammenzusintern und schmilzt vollständig bei 238—240° unter Wasserabgabe; ihre Lösung wird weder in der Kälte noch in der Hitze durch Chlorbarium gefällt; die einigermassen concentrirte Lösung giebt beim Erhitzen mit Calciumacetat einen Niederschlag, der sich beim Abkühlen wieder klar auflöst. — **Pyromellithsäure**[2,4] [*Benzentetracarbonsäure (1.2.4.5)*] krystallisirt in Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser, wird bei 120° wasserfrei, schmilzt bei 265—268° und liefert dann ein scharf bei 286° schmelzendes Anhydrid $C_{10}H_2O_6$. Alle drei Säuren sind in Wasser leicht löslich.

Die Tri- und Tetra-Carbonsäuren des Benzols im Verein mit der Hexacarbonsäure (Mellithsäure, s. unten) bieten eine sehr lehrreiche Illustration[5] der Gesetz-

[1] Baeyer, Ann. Suppl. 7, 23 (1870); Ann. **166**, 325 (1873). — Galle, Ber. **16**, 1746 (1883). — Töhl, Ber. **21**, 908 (1888).

[2] Baeyer, Ann. **166**, 327, 335 (1873). [3] O. Jacobsen, Ber. **17**, 2517 (1884).

[4] Erdmann, Ann. **80**, 281 (1851). — Baeyer, Ann. Suppl. **7**, 35 (1870). — Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 398 (1890). — Giraud, Bull. [3] **11**, 389 (1894). — v. Lippmann, Ber. **27**. 3408 (1894). — Ephraim, Ber. **34**, 2780 (1901).

[5] V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 1589, 1591 (1894). — van Loon, Ber. **28**, 1270 (1895). — Graebe u. Leonhardt, Ann. **290**, 225 (1896). — V. Meyer, Ber. **29**, 1401 (1896).

mässigkeiten, von denen die Esterbildung aromatischer Säuren beherrscht wird (vgl. S. 542—545, 587). Die Mellithsäure, in deren Molecül jede Carboxylgruppe von zwei anderen orthoständigen Carboxylgruppen umgeben ist, lässt sich nämlich mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte gar nicht esterificiren. Die Pyromellithsäure dagegen giebt unter denselben Bedingungen einen neutralen Tetraester und die isomere Prehnitsäure, welche 2 Carboxylgruppen in umringter Stellung enthält, einen zweifach sauren Dimethylester $C_6H_2(CO_2H)(CO_2\cdot CH_3)_2$. Desgleichen erhält man aus der Hemimellithsäure direct nur einen Dimethylester, indem die mittlere Carboxylgruppe unesterificirt bleibt; doch giebt ihr Anhydrid beim Kochen mit Methylalkohol den Monomethylester:

$$—CO_2H$$
$$—CO_2\cdot CH_3\ ,$$
$$CO_2H$$

welcher nun — da seine beiden freien Carboxylgruppen nur einerseits orthosubstituirt sind — bei weiterer Esterificirung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff den Trimethylester liefert; letzterer endlich giebt bei der Verseifung mit Natronlauge den Monomethylester zurück, da die Abspaltung der Methylgruppe aus dem mittleren Carboxyl durch die beiden Orthosubstituenten erschwert wird.

Die **Benzolpentacarbonsäure**[1] $C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$ — leicht in Wasser lösliche Nadeln — ist durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 103, 111) erhalten, ferner unter den Produkten beobachtet, welche beim Erhitzen von Holzkohle mit Schwefelsäure entstehen.

Die **Mellithsäure**[2] $C_6(CO_2H)_6$ (*Benzenhexacarbonsäure*, Honigsteinsäure) — vgl. S. 589 — ist das Endglied in der Reihe der vom Benzol sich ableitenden Kerncarbonsäuren. Als Aluminiumsalz bildet sie den in Kohlenlagern vorkommenden „Honigstein“, welcher als Ausgangsmaterial zu ihrer Gewinnung dient. Synthetisch kann sie aus Hexamethylbenzol (S. 103, 111) durch Oxydation erhalten werden. Von besonderem Interesse ist ihre zuerst von SCHULZE festgestellte Bildung aus Kohle unter verschiedenen Bedingungen; so entsteht sie aus Holzkohle, aus chemisch hergestelltem amorphem Kohlenstoff, aus Graphit neben reichlichen Mengen von Oxalsäure bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat, aus Holzkohle durch Erhitzen mit Schwefelsäure

---

[1] FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. ch. [6] **1**, 473 (1884). — VERNEUIL, Bull. [3] **11**, 123 (1894).

[2] WÖHLER, Ann. **37**, 263 (1841). — SCHWARZ, Ann. **66**, 47 (1848). — ERDMANN u. MARCHAND, Ann. **68**, 327 (1848). — ERDMANN, Ann. **80**, 281 (1851). — KARMRODT, Ann. **81**, 164 (1852). — BAEYER u. SCHEIBLER, Ann. **141**, 271 (1867). — BAEYER, Ann. Suppl. **7**, 1 (1870). — SCHULZE, Ber. **4**, 802, 806 (1871). — CLAUS u. POPE, Ber. **10**, 559 (1877). — FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. Ch. [6] **1**, 470 (1884). — BARTOLI u. PAPASOGLI, Gazz. chim. **11**, 468 (1881); **12**, 113 (1882); **15**, 461 (1885). — BETHMANN, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 398 (1890). — VERNEUIL, Bull. [3] **11**, 120 (1894). — v. LIPPMANN, Ber. **27**, 3408 (1894). — MICHAEL, Ber. **28**, 1631 (1895). — v. PECHMANN, Ber. **31**, 502 (1898). — MATTHEWS, Journ. amer. Soc. **20**, 668 (1898). — TAYLOR, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 361 (1898). — DICKSON u. EASTERFIELD, Chem. Centralbl. **1899 I**, 42.

und reichlich beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, aus Retortenkohle, wenn letztere als positive Elektrode bei Elektrolysen von Säuren oder besonders von Alkalien fungirt. Sie ist mithin ein Oxydationsprodukt des amorphen Kohlenstoffs. Erinnert man sich der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin (S. 579, 582) und erwägt man, dass die Mellithsäure dreimal die Carboxylstellung der Phtalsäure aufweist, so liegt es nahe, ihre Entstehung auf die Aufspaltung dreier an einen mittleren Benzolkern angeschweisster Benzolkerne zurückzuführen und im Molecül des amorphen Kohlenstoffs einen Complex, wie:

,

zu vermuthen, welcher natürlich noch viel grösser sein, d. h. weit mehr solcher Sechseck-Systeme in der angedeuteten Weise gruppirt enthalten kann.

Mellithsäure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und krystallisirt aus Weingeist in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln; sie schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 286—288° und zerfällt bei der Destillation für sich in Kohlensäure und Pyromellithsäureanhydrid (S. 591), bei der Destillation mit Natronkalk in Kohlensäure und Benzol. Erhitzt man ihr Ammoniumsalz, so bildet sich neben dem in Wasser unlöslichen Paramid $C_6\left(\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>NH\right)_3$ die Euchronsäure $(CO_2H)_2C_6\left(\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>NH\right)_2 + 2H_2O$, deren wässerige Lösung auf eingetauchtem Zink einen tiefblauen Niederschlag erzeugt (empfindliche Reaction auf Mellithsäure). Von Natriumamalgam wird die Mellithsäure mit Leichtigkeit in ammoniakalischer Lösung zu Hexahydromellithsäure reducirt, welche beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure Prehnitsäure, Mellophansäure und Trimesinsäure (S. 590—591) liefert.

Vierunddreissigstes Kapitel.

Säuren, deren Carboxylgruppen sämmtlich oder theilweise in gesättigten Seitenketten gebunden sind.

Im Gegensatz zu den Kerncarbonsäuren, welche in den beiden letzten Kapiteln behandelt sind, kann man solche Carbonsäuren, deren Carboxylgruppen nicht direct am Benzolkern haften, sondern in Seiten-

ketten eingefügt sind, als „Phenylfettsäuren" zusammenfassen. Denn sie lassen sich als Phenyl- (bezw. Tolyl-, Xylyl- etc.) Substitutionsprodukte der aliphatischen Säuren auffassen; auf diese Betrachtungsweise gründen sich auch die am meisten gebräuchlichen Bezeichnungen der hierhergehörigen Säuren, z. B.:

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$,	$C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$,	$C_6H_5\cdot CH(CO_2H)_2$ etc.
Phenylessigsäure	α-Phenylpropionsäure	Phenylmalonsäure.

I. Einbasische Phenylfettsäuren.

Die wichtigsten synthetischen Bildungsweisen der einbasischen, gesättigten Phenylfettsäuren sind die folgenden:

1. Umsetzungen der Halogenverbindungen vom Typus des Benzylchlorids mit Cyankalium und Verseifung der so entstandenen Nitrile, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot Cl \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CN \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Eine praktische Anwendung dieser Reaction, welche der Synthese der Fettsäuren selbst (vgl. Bd. I, S. 291—292, 296—297, 306) vollständig entspricht, vgl. S. 597 in den Darstellungsvorschriften für Benzylcyanid und Phenylessigsäure.

2. Anwendung der Halogenverbindungen vom Typus des Benzylchlorids zu Malonsäureester- bezw. Acetessigester-Synthesen[1] (vgl. Bd. I, S. 307—309), z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH_2Cl + NaCH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = NaCl + C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2 - CO_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

3. Wasserstoffzufuhr zu ungesättigten Säuren[2], z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H + 2H = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H;$$

man benutzt hierfür als Reductionsmittel in der Regel das Natriumamalgam (vgl. S. 599 die Darstellungsvorschrift für Hydrozimmtsäure), seltener Jodwasserstoffsäure.

4. Umlagerung der fett-aromatischen Ketone in Säureamide nach WILLGERODT durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (vgl. S. 490).

5. Reduction von Ketonsäuren (vgl. S. 719—721) mit Jodwasserstoff[3], z. B.:

$$(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2H + 4HJ = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O + 4J.$$

6. Einwirkung von Bromfettsäuren auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid[4], z. B.:

$$C_6H_6 + Br\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H = HBr + C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H.$$

---

[1] Vgl. z. B.: CONRAD u. BISCHOFF, Ann. **204**, 174, 177 (1880). — POPPE, Ber. **23**, 111 (1890). — REISSERT, Ber. **29**, 635 (1896).

[2] Vgl. z. B.: BAEYER u. JACKSON, Ber. **13**, 122 (1880). — FITTIG u. JAYNE, Ann. **216**, 107 (1882). — KRÖBER, Ber. **23**, 1026 (1890). — MIERSCH, Ber. **23**, 1390 (1890); **25**, 2111 (1892). — FITTIG u. TH. HOFFMANN, Ann. **283**, 314 (1894).

[3] Vgl. z. B.: CLAUS, J. pr. [2] **41**, 487 (1890).

[4] WALLACH, Chem. Centralbl. **1899 II**, 1047.

Besonders hervorzuheben ist die von E. u. H. SALKOWSKI[1] entdeckte Bildung zweier Säuren dieser Reihe — nämlich der Phenylessigsäure und β-Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) — bei der Spaltung von Eiweisskörpern durch Fäulnissprocesse.

Die Stärke der Säuren nimmt — wenigstens bei den ersten Gliedern — mit wachsender Entfernung der Phenylgruppe von der Carboxylgruppe ab, wie sich aus den folgenden Dissociationsconstanten[2] (vgl. auch S. 535, 568, 580) ergiebt:

Benzoësäure	$C_6H_5 \cdot CO_2H$	: K	= 0·00600,
Phenylessigsäure	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	: „	= 0·00556,
Hydrozimmtsäure	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	: „	= 0·00227.

Die Umwandlungen der Carboxylgruppe vollziehen sich bei diesen Säuren, deren Carboxylgruppe ja „aliphatisch gebunden" ist, meist in ganz analoger Weise, wie bei den aliphatischen Säuren selbst. Ein Vergleich in Bezug auf die Reactionsfähigkeit der direct und der nicht direct an den Benzolkern gebundenen Carboxylgruppe wurde durch das Studium der Esterificirungsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure[3] ermöglicht. Es ergab sich, dass die Phenylessigsäure ganz unvergleichlich leichter esterificirbar als die Benzoësäure ist. Schliesst man sich den S. 543—545 mitgetheilten stereochemischen Erwägungen an, so kann man aus diesem Befund die Folgerung ziehen, dass die beiden orthoständigen Benzolwasserstoffatome dem Carboxyl der Benzoësäure räumlich näher stehen (und daher seiner Reactionsfähigkeit hinderlicher sind) als die beiden Methylenwasserstoffatome dem Carboxyl der Phenylessigsäure:

```
                                            H      CO2H
               CO2H                          \    /
                |                              C---H
   H            C            H — ... H         |          
     \        /   \        /           \       C
       C             C                   C  /    \  C—H
       :             :                   :          :
```

Substitutionsprodukte können sich von den Phenylfettsäuren theils durch Austausch von Wasserstoffatomen der Seitenkette oder von solchen des Benzolkerns ableiten:

$$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H \quad \text{oder} \quad Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H .$$

Unter den Substitutionsprodukten der ersteren Art sind diejenigen Dihalogenderivate, welche durch Halogenaddition an ungesättigte Säuren entstehen:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H + Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H ,$$

[1] Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 424 (1878); **9**, 491 (1885); Ber. **12**, 107, 648 (1879).

[2] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 270 (1889).

[3] V. MEYER, Ber. **28**, 3197 (1895). — SHUKOFF, ebenda, 3201. — H. GOLDSCHMIDT, Ber. **28**, 3224 (1895); **29**, 2208 (1896). — Vgl. auch: E. FISCHER u. SPEIER, Ber. **28**, 3254 (1895). — MENSCHUTKIN, Ber. **31**, 1429 (1898). — E. FISCHER u. DILTHEY, Ber. **35**, 846, 855 (1902).

von stereochemischem Interesse; Näheres vgl. S. 600 unter Phenyldibrompropionsäuren. — Von den Kernsubstitutionsprodukten sind die Orthoamidoderivate hervorzuheben; enthalten sie die Amidogruppe zu der Carboxylgruppe in der γ- oder δ-Stellung, so sind sie in freiem Zustand nicht beständig, sondern spalten Wasser ab (vgl. auch Bd. I, S. 830, 836) und gehen in heterocyclische Verbindungen der Indol- bezw. Chinolingruppe über:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CO\cdot OH \\ NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_2 \\ NH\end{cases}\!\!>CO$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH \\ NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot CO\end{cases};$$

Näheres über die so entstehenden „inneren Anhydride" (Lactame) vgl. im dritten Buch unter Oxindol und Hydrocarbostyril.

Phenylessigsäure[1] $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (**α-Toluylsäure**) wird am bequemsten durch Verseifung ihres Nitrils, des Benzylcyanids, gewonnen (vgl. unten); in wenig glatter Reaction bildet sich ihr Aethylester durch Erhitzen von Brombenzol mit Chloressigester und Kupfer auf 180—200°:

$$C_6H_5\,Br + Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\,.$$

Sie stellt breite, glänzende Blättchen dar, schmilzt bei 76°, destillirt unzersetzt bei 265·5° (corr.) und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Ueber ihre Acidität und ihre Esterificirung s. S. 595. Beim Erhitzen unter Druck auf 375° spaltet sie sich grösstentheils in Toluol und Kohlendioxyd, während daneben kleinere Mengen von Dibenzylketon $(C_6H_5\cdot CH_2)_2CO$ und Kohlenoxyd entstehen. Im Organismus geht sie in Phenacetursäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 597) über. Durch Oxydation kann sie in Benzoësäure verwandelt werden.

[1] Cannizzaro, Ann. **96**, 247 (1855). — Crum Brown, Ztschr. Chem. **1865**, 443. — Möller u. Strecker, Ann. **113**, 64 (1860). — Kraut, Ann. **148**, 242 (1868). — Zincke, Ber. **2**, 738 (1869). — Slawik, Ber. **7**, 1051 (1874). — Claisen, Ber. **10**, 847 (1877). — E. u. H. Salkowski, Ber. **12**, 653 (1879). — Spiegel, Ber. **14**, 239 (1881). — Mann, ebenda, 1645. — M. Schroeder, Ann. **221**, 46 (1883). — R. Schiff, Ann. **223**, 260 (1884). — Staedel, Ber. **19**, 1949 (1886). — Anschütz u. Berns, Ber. **20**, 1390 (1887). — Ziegler, Ber. **23**, 2472 (1890). — Engler u. Löw, Ber. **26**, 1437 (1893). — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 184 (1893). — W. Wislicenus, Ber. **27**, 1094 (1894). Ann. **296**, 361 (1897). — Hodgkinson u. Coate, Ber. **27** Ref., 592 (1894). — Holleman, Rec. trav. chim. **14**, 122 (1895). — Petersen, Chem. Centralbl. **1897** II, 520. — W. Traube, Ann. **300**, 124 (1898). — Nef, Ann. **308**, 318 (1899). — Curtius u. Boetzelen, J. pr. [2] **64**, 314 (1901).

Darstellung von Phenylessigsäure: Man giesst zu einer erwärmten Lösung von 60 g 99%igen Kaliumcyanid in 55 ccm Wasser allmählich eine Lösung von 100 g Benzylchlorid (S. 119) in 100 g Alkohol und erhitzt 3—4 Stunden unter Rückfluss zum gelinden Sieden. Nach dem Erkalten trennt man die oben schwimmende alkoholische Schicht von der unten befindlichen wässerigen Salzlösung und isolirt aus der ersteren durch zweimalige Fractionirung den bei 200—235° siedenden Anteil, welcher rohes Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ darstellt. Man bringt nun 50 g des Benzylcyanids mit einer kalten Mischung von 110 g conc. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser in einen geräumigen Kolben, erhitzt über freiem Feuer so lange, bis sich Dampfbläschen zeigen, entfernt dann die Flamme, bis die nunmehr mit grösster Heftigkeit eintretende Reaction sich beruhigt, und erwärmt schliesslich noch 2 Minuten; (um die während der absichtlich stürmisch geleiteten Reaction entweichenden Dämpfe zu verdichten, hat man ein weites Abzugsrohr in den einen Tubus einer zweihalsigen, mit kaltem Wasser beschickten Flasche so eingeführt, dass dieses Rohr nicht in das Wasser reicht, während durch den zweiten Tubus der Flasche ein unten in das Wasser eintauchender, mit langem Rohr versehener, oben mit einer Schale bedeckter Trichter eingesetzt ist). Nach dem Erkalten saugt man die krystallinisch abgeschiedene Phenylessigsäure ab, wäscht sie mit Wasser und befreit sie von etwas beigemengtem Phenylacetamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (s. unten) durch Auflösen in Sodalösung, aus der sie dann durch Schwefelsäure wieder gefällt wird.

Derivate der Phenylessigsäure: Phenylacetylchlorid[1]: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$ ist eine farblose, unter 17 mm bei 102·5° siedende Flüssigkeit; $d\,^{20}_{4} = 1·168$. — Phenylacetamid[2] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ bildet sich reichlich, wenn man die Verseifung des Benzylcyanids durch Schwefelsäure nicht heftig verlaufen lässt (vgl. oben die Darstellung der Phenylessigsäure), stellt silberglänzende Blättchen dar, schmilzt bei 155°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280—290° und löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. — Die der Hippursäure (S. 555) analoge Phenacetursäure[3] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, deren Bildung aus Phenylessigsäure durch Synthese im Thierkörper S. 596 erwähnt wurde, findet sich auch normal in nicht unbeträchtlicher Menge im Pferdeharn; Schmelzpunkt 143°.

Benzylcyanid[4] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (Phenylessigsäurenitril), dessen Bereitung aus Benzylchlorid oben geschildert wurde, entsteht auch aus Benzaldehydcyanhydrin

[1] Möller u. Strecker, Ann. **113**, 68 (1860). — Anschütz u. Berns, Ber. **20**, 1389 (1887). — Hotter, J. pr. [2] **38**, 99 (1888). — Hinsberg, Ber. **23**, 2962 (1890). — Vanino u. Thiele, Ber. **29**, 1727 (1896). — Schott, ebenda, 1985. — Metzner, Ann. **298**, 375 (1897). — Wedekind, Ber. **34**, 2075 (1901).

[2] Weddige, J. pr. [2] **7**, 100 (1873). — Bernthsen, Ann. **184**, 317 (1877). — Reimer, Ber. **13**, 741 (1880). — Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. **5**, 252 Anm. (1886). — Purgotti, Gazz. chim. **20**, 172, 593 (1890). — Deinert, J. pr. [2] **52**, 431 (1895).

[3] E. u. H. Salkowski, Ber. **12**, 654 (1879); **17**, 3010 (1884). Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 162 (1882); **9**, 504 (1885). — Hotter, J. pr. [2] **38**, 97 (1888).

[4] Cannizzaro, Ann. **96**, 247 (1855). — Radziscewski, Ber. **3**, 198 (1870). — A. W. Hofmann, Ber. **7**, 518, 1293 (1874). — Reimer, Ber. **14**, 1797 (1881). — Anschütz u. Berns, Ber. **20**, 1390 (1887). — V. Meyer, Ann. **250**, 118 ff. (1888). — Rossolymo, Ber. **22**, 1233 (1889). — Patein, Compt. rend. **113**, 86 (1891). — Thiesing, J. pr. [2] **44**, 571 (1891). — Fleischhauer, J. pr. [2] **47**, 390 (1892). — Chalanay u. Knoevenagel, Ber. **25**, 285 (1892). — Biltz, ebenda, 2543. — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 185 (1893). — W. Traube, Ber. **28**, 1797 (1895). — Purgotti, Gazz. chim. **25**, I, 117 (1895). — Herfeldt, J. pr. [2] **53**, 246 (1895). — Riedel, J. pr. [2] **54**, 545 (1896). — v. Schneider, Ztschr. f. physik. Chem. **22**, 233 (1897). — Walther

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (S. 691) durch Reduction mittels Diamidhydrat. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte, schmilzt bei — 24·6° (corr.), siedet bei 232° (corr.) und besitzt bei 17·5° das spec. Gew. 1·017. Besonderes Interesse erlangt das Benzylcyanid durch die Beweglichkeit der beiden Wasserstoffatome, welche an das von der Phenylgruppe einerseits und von der Cyangruppe andererseits umgebene Kohlenstoffatom gebunden sind; in Gegenwart von Natriumäthylat condensirt es sich äusserst leicht mit Aldehyden und mit Amylnitrit im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_2(C_6H_5) \cdot CN = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN + H_2O$$

$$C_5H_{11} \cdot O \cdot NO + CH_2(C_6H_5) \cdot CN + NaO \cdot C_2H_5$$
$$= C_5H_{11}OH + NaO \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH;$$

lässt man Alkylhalogene in Gegenwart von Natriumäthylat (oder besser von festem Aetznatron) darauf einwirken, so wird eines jener Wasserstoffatome ohne Schwierigkeit durch Alkyl substituirt; auch die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms gelingt, wenn das zuerst eingeführte Radical nicht ein zu hohes Moleculargewicht besitzt. Diese Reactionen, welche an diejenigen des Malonsäureesters, Acetessigesters, Acetylacetons etc. erinnern, zeigen, dass die Phenylgruppe im Verein mit der Cyangruppe einen ähnlichen Einfluss ausübt, wie zwei die Methylengruppe umgebende Carboxyäthyl- bezw. Acetyl-Gruppen[1] (vgl. hierzu auch Desoxybenzoïn, Bd. II, Th. II, S. 215).

Die beiden, theoretisch möglichen **Phenylpropionsäuren:**

$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
α-Phenylpropionsäure	β-Phenylpropionsäure

werden gewöhnlich wegen ihrer Beziehungen zu den ungesättigten Säuren:

$C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$
Atropasäure	Zimmtsäure

als Hydratropasäure und Hydrozimmtsäure bezeichnet.

Hydratropasäure[2] $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Phenylmethylessigsäure) wird am bequemsten aus Acetophenon (S. 490—491) durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Behandlung des so entstandenen Cyanhydrins mit Jodwasserstoff und Phosphor gewonnen:

$$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow CH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \leftarrow CN \\ \searrow CH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \leftarrow CO \cdot OH \\ \searrow CH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow H \\ \leftarrow CO \cdot OH \\ \searrow CH_3 \end{matrix}.$$

Sie stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Ge-

---

u. Schickler, J. pr. [2] **55**, 305 (1897). — Nef, Ann. **298**, 266 (1897). — W. Traube, Ann. **300**, 127 (1898). — Gadamer, Arch. f. Pharm. **237**, 111 (1899); Ber. **32**, 2335 (1899). — Ehrlich, F. Sachs, Ber. **32**, 2341 (1899).

[1] Eine zusammenfassende Darstellung der Beobachtungen über Vertretbarkeit der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome vgl. bei Henrich: „Ueber die negative Natur ungesättigter Radicale" (Habilitationsschrift, Erlangen 1900). — Vgl. auch: Vorländer, Ann. **320**, 108 ff. (1902).

[2] Kraut, Ann. **148**, 244 (1868). — Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 164 (1879). — V. Meyer, Ann. **250**, 124 (1888). — Janssen, ebenda, 135. — Neure, ebenda, 151. — Oliveri, Gazz. chim. **18**, 572 (1888). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 271 (1889).

ruch dar, erstarrt nicht bei — 20° und siedet bei 266—267°. K = 0·00425 (vgl. S. 595).

Hydrozimmtsäure[1] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Benzylessigsäure) wird leicht durch Reduction der Zimmtsäure erhalten (vgl. unten die Vorschrift). Ihre Entstehung aus Eiweisskörpern wurde schon S. 595 erwähnt. Sie bildet lange Nadeln, schmilzt bei 48·7°, siedet bei 280° (corr.), besitzt flüssig bei 48·7° das spec. Gew. 1·071 (auf Wasser von 0° bezogen) und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Im Gegensatz zur Phenylessigsäure, welche im Organismus nicht oxydirt, sondern in Phenacetursäure verwandelt wird (S. 596), geht Hydrozimmtsäure im Organismus vollständig in Benzoësäure über und erscheint als Hippursäure im Harn. Im Verein mit der Bildung der Hydrozimmtsäure durch Eiweissspaltung ist dieses Verhalten für die Erklärung der normalen Hippursäurebildung im Thierkörper wichtig (vgl. S. 556).

Darstellung von Hydrozimmtsäure: Man schlämmt 10 g Zimmtsäure (S. 606) mit 75 g Wasser an und fügt eine solche Menge (nicht mehr!) verdünnte Natronlauge hinzu, dass sie gerade zur Lösung der Zimmtsäure und Hervorrufung schwach alkalischer Reaction genügt. Dann versetzt man allmählich mit 200 g 2%igem Natriumamalgam und erwärmt nach dessen Verflüssigung noch kurze Zeit gelinde, scheidet darauf aus der vom Quecksilber abgegossenen Lösung die Hydrozimmtsäure durch Salzsäure ab und krystallisirt sie nach dem Erstarren und Abpressen auf Thon aus Wasser um.

Gewisse Homologe und Substitutionsprodukte der Hydrozimmtsäure werden durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure leicht zu Hydrindonen condensirt[2], z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{CO \cdot OH}{CH(CH_3)} - H_2O = C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CO} \rangle CH(CH_3) .$$

Substitutionsprodukte der Hydrozimmtsäure. Die $\alpha\beta$-Dihalogenderivate[3], wie $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, welche durch Addition von Halogen an die

[1] Alexejew u. Erlenmeyer, Ann. **121**, 375 (1862). — Popow, Ztschr. Chem. **1865**, 111. — Erlenmeyer, Ann. **137**, 327 (1866). — Fittig u. Kiesow, Ann. **156**, 245 (1870). — Sesemann, Ber. **6**, 1086 (1873); **10**, 758 (1877). — Conrad u. Hodgkinson, Ann. **193**, 300 (1878). — E. u. H. Salkowski, Ber. **12**, 653 (1879); **18**, 321 (1885). Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 168 (1882). Chem. Centralbl. **1897 I**, 325. — Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1257 (1879). — Gabriel u. Zimmermann, Ber. **13**, 1680 (1880). — Stöckly, J. pr. [2] **24**, 17 (1881). — Weger, Ann. **221**, 76 (1883). — Tappeiner, Jb. **1886**, 1852. — Hughes, Ber. **25 Ref.**, 747 (1892). — Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 184 (1893). — Engler u. Löw, Ber. **26**, 1439 (1893). — Dollfus, ebenda, 1971. — Kipping, ebenda, Ref., 607. — Bruner, Ztschr. f. physik. Chem. **23**, 542 (1897). — Curtius u. Jordan, J. pr. [2] **64**, 297 (1901). — Michael, Ber. **34**, 3657 (1901).

[2] v. Miller u. Rhode, Ber. **23**, 1887 (1890). — Young, Ber. **25**, 2102 (1892). — Miersch, ebenda, 2109.

[3] Schmitt, Ann. **127**, 319 (1863). — Glaser, Ann. **147**, 91 (1868). — Fittig u. Binder, Ann. **195**, 140 (1879). — Erlenmeyer, Ber. **14**, 1867 (1881). Ann. **289**, 259 (1895). — L. Meyer, jun., Ber. **25**, 3121 (1892). — Liebermann (mit Finkenbeiner u. Hartmann), Ber. **26**, 245, 829, 833, 1662, 1664 (1893); **27**, 2037 (1894); **28**, 2235 (1895). — Erlenmeyer jun., Ber. **26**, 1659 (1893). — Stavenhagen u.

isomeren, aber structuridentischen Zimmtsäuren (S. 605 ff.) entstehen (vgl. S. 595), bieten vom Standpunkt der stereochemischen Theorie aus genau denselben, Bd. I, S. 722 ff. ausführlich erörterten Fall dar, wie die Halogenadditionsprodukte der Crotonsäure und Isocrotonsäure, Angelicasäure und Tiglinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure etc. Sie können der Theorie zufolge also in vier isomeren optisch activen und zwei isomeren inactiven racemischen Modificationen auftreten. Die Existenz dieser Isomeren ist in der That durch Untersuchungen von C. LIEBERMANN und seinen Schülern dargethan worden. Man erhält aus Zimmtsäure und aus Allozimmtsäure durch Addition von Brom in Schwefelkohlenstofflösung Gemische zweier isomerer Phenyldibrompropionsäuren $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, deren Mischungsverhältniss je nach den Reactionsbedingungen wechselt, nämlich eine bei 201° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlösliche Säure (Zimmtsäure-Dibromid) und eine chemisch sich gleich verhaltende Säure (Zimmtsäure-Allodibromid), welche bei 91—93° schmilzt und sehr leicht schon in kaltem Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich ist. Diese beiden Säuren sind racemische Verbindungen; denn sie lassen sich durch Krystallisation ihrer Salze mit optisch activen Alkaloïden in optisch active Modificationen spalten; aus jeder einzelnen der beiden inactiven Säuren entstehen hierbei aber verschiedene active Säuren, so dass mithin in diesem Fall die Existenz der theoretisch denkbaren vier activen und zwei inactiven Modificationen einer Verbindung mit zwei ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen erwiesen ist. Weiteres vgl. S. 613 bei Bromzimmtsäuren.

β-Phenyl-α-Amidopropionsäure[1] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot OH$ (**Phenylalanin**) begleitet in Form einer optisch activen Modification das Asparagin (vgl. Bd. I, S. 838) in etiolirten Keimlingen und tritt bei der hydrolytischen Spaltung des „Fibroïns“ der Seide auf.

Normale γ-Phenylbuttersäure[2] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (β-Benzylpropionsäure) schmilzt bei 517° und siedet unzersetzt bei ca. 290°. — **Normale δ-Phenylvaleriansäure**[3] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (γ-Benzylbuttersäure) schmilzt bei 58—59°.

II. Mehrbasische Phenylfettsäuren.

Unter den hierher gehörigen Dicarbonsäuren kann man drei Gruppen unterscheiden:

a) Beide Carboxylgruppen haften an einer und derselben Seitenkette.

FINKENBEINER, Ber. **27**, 456 (1894). — R. HIRSCH, ebenda, 883. — FINKENBEINER, ebenda, 889. — LEIGHTON, Am. Journ. **20**, 136 (1898). — MICHAEL, Ber. **34**, 3643—3645, 3660—3666 (1901).

[1] ERLENMEYER u. LIPP, Ann. **219**, 186 (1883). — E. SCHULZE u. BARBIERI, J. pr. [2] **27**, 342 (1883). Ber. **16**, 1711 (1883). — BAUMANN, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 284 (1883). — PLÖCHL, Ber. **17**, 1623 (1884). — E. SCHULZE u. NAEGELI, Ztschr. f. physiol. Chem. **11**, 201 (1886). — E. SCHULTZE, ebenda **17**, 209 (1892). — ERLENMEYER jun., Ann. **271** 169 (1892); **275**, 17 (1893). Ber. **30**, 2976 (1897). — E. FISCHER u. MOUNEYRAT, Ber. **33**, 2383 (1900). — E. FISCHER, Ber. **34**, 450 (1901). — E. FISCHER u. SKITA, Ztschr. f. physiol. Chem. **33**, 188 (1901).

[2] BURCKER, Ann. ch. [5] **26**, 459 (1882). — FITTIG u. JAYNE, Ann. **216**, 107 (1883). — PULVERMACHER, Ber. **26**, 464 (1883). — FITTIG u. SHIELDS, Ann. **288**, 204 (1895). — FITTIG, Ann. **299**, 28 (1897). — KIPPING u. HILL, Journ. Soc. **75**, 146 (1899).

[3] BAEYER u. JACKSON, Ber. **13**, 122 (1880). — FITTIG u. TH. HOFFMANN, Ann. **283**, 314 (1894). — LEBEN, Ber. **29**, 1675 (1896). — FICHTER u. BAUER, Ber. **31**, 2003 (1898).

b) Jede der beiden Carboxylgruppen haftet an einer anderen Seitenkette.
c) Eine Carboxylgruppe ist in einer Seitenkette (aliphatisch), die zweite direct im Kern (aromatisch) gebunden.

Repräsentanten der ersten Gruppe sind die:

Phenylmalonsäure: und Phenylbernsteinsäure:

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}.$$

Phenylmalonsäure[1] entsteht in Form ihres Aethylesters bei der Destillation des Phenyloxalessigesters, der durch Condensation von Phenylessigester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten wird, im Vacuum unter Abspaltung von Kohlenoxyd:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} = CO + C_6H_5 \cdot CH\begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases}.$$

Sie krystallisirt aus Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, in glänzenden Prismen und schmilzt bei 152—153°, indem sie unter Kohlensäureentwickelung in Phenylessigsäure (S. 596) übergeht. Wegen der Reactionsträgheit der aromatisch gebundenen Bromatome (vgl. S. 113—114) lässt sich ihr Ester nicht aus Brombenzol durch Umsetzung mit Natriummalonsäureester gewinnen. Wohl aber gestattet die Beweglichkeit der Halogenatome in Halogennitro-Verbindungen (vgl. S. 161) die Bildung von Nitroderivaten des Phenylmalonsäureesters[2] nach der allgemeinen Malonsäureester-Synthese (Bd. I, S. 655), z. B.:

$$(NO_2)_2C_6H_3 \cdot Br + NaCH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = NaBr + (NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2.$$

Dinitrophenylmalonsäureester $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ schmilzt bei 51°, Trinitrophenylmalonsäureester $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bei 64° (bezw. in einer labilen Modification bei 59°); beide lösen sich in Alkalien mit rother Farbe.

Phenylbernsteinsäure[3] ist auf mehreren Wegen gewonnen, z. B. durch die nachstehende Reactionsfolge:

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2,$$

$$C_6H_5 \cdot CH : C\begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} + KCN + 2H_2O$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad CN \quad CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} + KHCO_3 + C_2H_5 \cdot OH,$$

[1] W. Wislicenus, Ber. **27**, 1091 (1894). — W. Wislicenus u. Goldstein, Ber. **28**, 815 (1895); **29**, 2599 (1896).

[2] Jackson u. Robinson, Ber. **21**, 2034 (1888). Am. chem. Journ. **11**, 93, 541 (1889). — v. Richter, Ber. **21**, 2472 (1888). — Jackson u. Moore, Am. chem. Journ. **12**, 7 (1890). — Jackson u. Bancroft, ebenda, **12**, 296 (1890). — Jackson, ebenda, **12**, 307 (1890). — Jackson u. Bentley, ebenda, **14**, 331 (1892). — Jackson u. Phinney, Ber. **28**, 3066 (1895). Am. chem. Journ. **21**, 418 (1899). — Jackson u. Soch, Am. chem. Journ. **18**, 133 (1896). — Jackson u. Lamar, ebenda, **18**, 675 (1896).

[3] Rügheimer, Ber. **14**, 428 (1881). — Spiegel, Ann. **219**, 30 (1883). — Alexander, Ann. **258**, 74 (1890). — Volhard u. Hentze, Ann. **282**, 83 (1894). — Bredt u. Kallen, Ann. **293**, 348 (1896).

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH-CH_2 \\ | \qquad | \\ CN \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2KOH + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH-CH_2 \\ | \qquad | \\ CO_2K \quad CO_2K \end{matrix} + NH_3 + C_2H_5\cdot OH;$$

sie schmilzt bei 167°, ihr Anhydrid bei 53—54°.

Repräsentanten der zweiten Gruppe sind die drei stellungsisomeren **Phenylendiessigsäuren**[1] $C_6H_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (Xylylendicarbonsäuren), welche aus den Xylylenbromiden (S. 120) durch Vermittelung der Nitrile gewonnen werden können:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2Br)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2\cdot CN)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2\cdot CO_2H)_2.$$

Die Orthosäure (K = 0·011) schmilzt bei 148·5—149°, die Metasäure bei 170°, die Parasäure bei 240—241°. Destillirt man das Calciumsalz der Orthosäure, so entsteht β-Hydrindon:

$$C_6H_4\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot O \\ CH_2\cdot CO\cdot O \end{matrix}\!\!>Ca = C_6H_4\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CO + CaCO_3;$$

die Reaction entspricht der Bildung von Ketopentamethylen (vgl. Bd. I, S. 675) aus der Adipinsäure, welche der Orthophenylendiessigsäure in Bezug auf die Stellung der Carboxylgruppen analog ist. — In dieser Beziehung entspricht der Pimelinsäure (Bd. I, S. 677) die **Ortho-Phenylenessigpropionsäure**[2] $CO_2H\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ — Schmelzpunkt: 139° —, welche durch Reduction der β-Oxynaphtoësäure, also in analoger Reaction wie Pimelinsäure aus Salicylsäure (vgl. S. 84) erhalten worden ist:

$$C_6H_4\begin{matrix} CH=C-OH \\ \quad\ | \\ CH=C-CO_2H \end{matrix} + 2H + H_2O = C_6H_4\begin{matrix} CH_2\cdot C\cdot OH \\ \quad\ \vdots \\ CH_2\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix} + H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot OH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH \end{matrix}.$$

Zu den denkbar einfachsten Säuren der dritten Gruppe gehört die **Phenylessig-o-Carbonsäure**[3] $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Homo-o-Phtalsäure, Isouvitin-

---

[1] BIEDERMANN, Ber. **5**, 708 (1872). — ZINCKE u. KLIPPERT, Ber. **9**, 1766 (1876). — BAEYER u. PAPE, Ber. **17**, 447 (1884). — KIPPING, Ber. **21**, 42 (1888). — BAMBERGER u. LODTER, Ber. **26**, 1835 (1893). Ann. **288**, 76 (1895). — ODDO, Gazz. chim. **23**, II, 336 (1893). — J. WISLICENUS u. BENEDIKT, Ann. **275**, 351 (1893).

[2] EINHORN u. LUMSDEN, Ann. **286**, 268 (1895).

[3] HLASIWETZ u. BARTH, Ann. **138**, 68 (1866). — SCHREDER, Monatsh. **6**, 165 (1885). — W. WISLICENUS, Ann. **233**, 104 (1886). — GABRIEL, Ber. **19**, 1654, 2354. 2363 (1886); **20**, 1198, 2500 (1887). — GABRIEL u. OTTO, Ber. **20**, 2224 (1887). — PULVERMACHER, ebenda, 2492. — EICHELBAUM, Ber. **22**, 2973 (1889). — GABRIEL u. NEUMANN, Ber. **25**, 3563 (1892). — J. WISLICENUS u. BENEDIKT, Ann. **275**, 354 (1893). — ZINCKE, Ann. **278**, 198 (1893). — GABRIEL u. POSNER, Ber. **27**, 827, 2492 (1894). — DAMEROW, ebenda, 2232. — BAMBERGER u. LODTER, Ann. **288**, 79 (1895). — GABRIEL u. ESCHENBACH, Ber. **31**, 1528 (1898). — GRAEBE u. TRÜMPY, Ber. **31**, 375 (1898). — HEUSLER u. SCHIEFFER, Ber. **32**, 28 (1899).

säure); man erhält sie durch Verseifung ihres Halbnitrils (Benzylcyanid-o-Carbonsäure), welches aus Phtalid (S. 699—701) durch Erhitzen mit Cyankalium entsteht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CN\\CO\cdot OK\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. ,$$

besonders leicht aber durch Oxydation des Indens mit Kaliumpermanganat:

$$\underset{\text{Inden}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH} \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH(OH) \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$$

oder durch Reduction der Phtalonsäure $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ (Kap. 38, Abschnitt V) mit Jodwasserstoff. Sie schmilzt bei 175°, indem sie in ihr Anhydrid (Schmelzpunkt: 140·5—141°) übergeht. Bemerkenswerth ist die Reactionsfähigkeit, welche die CH_2-Gruppe in einigen ihrer Derivate — Dinitril und Imid — zeigt. Das Dinitril $CN\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ (o-Cyanbenzylcyanid), welches aus o-Tolunitril durch Chloriren in der Seitenkette und Austausch des Chlors gegen Cyan gewonnen wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot Cl\\CN\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CN\\CN\end{matrix}\right.$$

und bei 81° schmilzt, lässt sich durch Einwirkung von Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung in das Methyl-Homologe $CN\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ überführen (vgl. S. 598 bei Benzylcyanid). Ebenso kann das Homophtalimid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$ (Schmelzpunkt: 233°) in der CH_2-Gruppe alkylirt werden; auch combinirt es sich mit Benzaldehyd und mit Diazobenzol zu den Verbindungen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\\CO\text{———}NH\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(:N_2H\cdot C_6H_5)\cdot CO\\CO\text{———}NH\end{matrix}\right. .$$

Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid geht es in Dichlorisochinolin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CCl\\CCl:N\end{matrix}\right. ,$$

durch Glühen mit Zinkstaub in Isochinolin selbst über.

Als Beispiel höherbasischer Phenylfettsäuren seien die drei stellungsisomeren **Xylylendimalonsäuren**[1] $C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2H)_2]_2$ genannt. Man erhält ihre Tetraäthylester durch Einwirkung der Xylylenbromide (S. 120) auf Natrium-Chlormalonsäureester (Bd. I, S. 733) und Reduction der so gebildeten gechlorten Ester mit Zinkstaub in Eisessig:

$$C_6H_4(CH_2\cdot Br)_2 + 2\,NaCCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + C_6H_4[CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$$

$$C_6H_4[CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2 + 4\,H = 2\,HCl + C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2 ;$$

durch directe Einwirkung von Xylylenbromid auf Natriummalonsäureester kann man

[1] Baeyer u. Perkin jun., Ber. 17, 452 (1884). — Perkin jun., Journ. Soc. 53, 1 (1888). — Kipping, Ber. 21, 29 (1888). Journ. Soc. 53, 21 (1888).

die Synthese nicht bewerkstelligen, da in der Ortho-Reihe hierbei der Hydrindendicarbonsäureester:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$

entsteht. Die Natriumverbindung des Orthoxylylendimalonsäureesters giebt mit ätherischer Jodlösung den Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2}_{CH_2 \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2} + 2J = 2NaJ + C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2}_{CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2},$$

während eine solche Verkettung der beiden Seitenketten bei der Meta- und Para-Verbindung nicht gelingt.

Fünfunddreissigstes Kapitel.

Säuren, deren Carboxylgruppen sämmtlich oder theilweise in ungesättigten Seitenketten gebunden sind.

I. Einbasische Säuren mit einer Doppelbindung.

Von der einfachsten aliphatischen ungesättigten Säure — der Akrylsäure $CH_2 : CH \cdot CO_2H$ — können zwei structurisomere Phenylderivate abgeleitet werden:

$CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$,
α-Phenylakrylsäure β-Phenylakrylsäure

welche die denkbar einfachsten aromatischen ungesättigten Säuren darstellen. Die Formel der β-Phenylakrylsäure lässt ferner die Existenz zweier raumisomerer Formen:

H—	—CO_2H	und	H—	—CO_2H
H—	—C_6H_5		C_6H_5—	—H
cis-			trans-	

zu, welche den Raumformeln für Crotonsäure und Isocrotonsäure entsprechen (vgl. Bd. I. S. 492, 500, 684).

Die α-Phenylakrylsäure $C_6H_5 \cdot C(:CH_2)\,CO_2H$ wird gewöhnlich **Atropasäure**[1] genannt, da sie zuerst durch Spaltung des Alkaloïds Atropin mit Baryt gewonnen wurde. Synthetisch kann man sie aus dem Acetophenon erhalten, indem man dasselbe durch die Cyanhydrin-Reaction

[1] Kraut, Ann. **128**, 282 (1863); **133**, 93 (1865); **148**, 242 (1868). — Pfeiffer. Ann. **128**, 273 (1863). — Lossen, Ann. **138**, 230 (1866). — Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 147 (1879). — Spiegel, Ber. **14**, 237, 1352 (1881). — Ladenburg, Ann. **217**, 109, 113 (1883). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 276 (1889). — Sudborough u. Lloyd, Journ. Soc. **73**, 91 (1898).

in α-Phenylmilchsäure (Atrolactinsäure) verwandelt und letztere mit conc. Salzsäure kocht:

$$C_6H_5\cdot CO(CH_3) \longrightarrow C_6H_5\cdot C(CN)(CH_3)\!-\!OH \longrightarrow C_6H_5\cdot C(CO_2H)(CH_3)\cdot OH \longrightarrow C_6H_5\cdot C(CO_2H){:}CH_2 \;.$$

Atrolactinsäure

Sie bildet farblose Blätter oder Nadeln, schmilzt bei 106—107°, destillirt unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 267°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich in 692·5 Thln. Wasser von 19·1°. K = 0·0143. — Durch längeres Erhitzen auf 140° oder durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird sie polymerisirt, indem zwei isomere (vermuthlich raumisomere) dimoleculare Säuren $C_{18}H_{16}O_4$ — α- und **β-Isatropasäure**[1] (Schmelzpunkt 237—237·5° bezw. 206°) — entstehen, die bei der Oxydation Anthrachinon und o-Benzoylbenzoësäure liefern und in einander übergeführt werden können.

Sehr viel eingehender ist die β-Phenylakrylsäure $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$ untersucht worden, welche man heute in drei verschiedenen Formen — gewöhnliche **Zimmtsäure**, Allozimmtsäure und Isozimmtsäure — kennt.

Seit langer Zeit bekannt — ursprünglich mit Benzoësäure verwechselt — ist die **gewöhnliche Zimmtsäure**, welche mit Benzoësäure, Orthophtalsäure und Salicylsäure in Bezug auf leichte Zugänglichkeit und wissenschaftliche Durcharbeitung unter den aromatischen Säuren in erster Reihe steht. Man findet sie — theils frei, theils in Form von Estern an Benzylalkohol, Phenylpropylalkohol, Zimmtalkohol, Harzalkohole gebunden — in manchen Balsamen und Harzen[2] (Storax, Tolubalsam, Perubalsam, Sumatrabenzoëharz), ferner in den Blättern[3] von Globularia alypum und G. vulgaris, sowie von Enkianthus japonicus, im Kraut und in den Wurzeln von Scrophularia nodosa[4]. Synthetisch[5]

---

[1] Lossen, Ann. **138**, 237 (1866). — Kraut, Ann. **148**, 243, 246 (1868). — Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 148 (1879). — Fittig, Ann. **206**, 34 (1881). — C. Liebermann, Ber. **21**, 2349 (1881); **28**, 137 (1895). — Michael u. Bucher, Am. chem. Journ. **20**, 117 (1898).

[2] Frémy, Ann. **30**, 324 (1839). — Simon, Ann. **31**, 266 (1839). — Deville, Ann. **44**, 304 (1842). — E. Kopp, Ann. **60**, 269 (1846). — Kolbe u. Lautemann, Ann. **119**, 136 (1861). — Aschoff, Jb. **1861**, 400. — Delafontaine, Ztschr. Chem. **1869**, 156. — Kraut, Ber. **2**, 181 (1869). — Busse, Ber. **9**, 831 (1876). — Tschirch, Arch. f. Pharm. **231**, 43 (1893); **232**, 70, 559 (1894); **234**, 698 (1896); **236**, 200 (1898).

[3] Heckel, Schlagdenhaufen, Ann. ch. [5] **28**, 69, 79 (1883). — Eykman, Rec. trav. chim. **5**, 297 (1886).

[4] F. Koch, Arch. f. Pharm. **233**, 81 (1895).

[5] Bertagnini, Ann. **100**, 125 (1856). — H. Schiff, Ber. **3**, 412 (1870). — Perkin, Journ. Soc. **31**, 389 (1877). — Tiemann u. Herzfeld, Ber. **10**, 68 (1877). — Michael, Am. chem. Journ. **5**, 205 (1883). — Claisen, Ber. **23**, 977 (1890); vgl. Michael, Ber. **33**, 3765 (1900). — Fiquet, Bull. [3] **7**, 12 (1892). — Knoevenagel, Ber. **31**, 2596

gewinnt man sie mit Hülfe der „PERKIN'schen Reaction“ (vgl. Bd. I, S. 489) durch Condensation von Benzaldehyd (oder Benzalchlorid) mit essigsaurem Natrium unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids[1] (vgl. unten die Vorschrift):

$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO_2Na = H_2O + C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2Na$$

Aus Malonsäure wird sie in reichlicher Menge beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Ammoniak, Anilin oder anderen Aminen auf Wasserbadtemperatur — in Folge von Kohlensäureabspaltung aus der primär gebildeten Benzalmalonsäure (S. 618) — erhalten (KNOEVENAGEL). Ihr Ester entsteht sehr glatt durch Condensation von Benzaldehyd mit Essigester bei Gegenwart von Natrium in der Kälte (CLAISEN). Die PERKIN'sche Reaction oder die Abscheidung aus Storax[2] wird praktisch zur Darstellung benutzt. Theoretisch bemerkenswerth ist noch die Bildung von gewöhnlicher Zimmtsäure bei der Reduction von Phenylpropiolsäure[3], welche als Argument — freilich als wenig sicheres Argument (vgl. Bd. I, S. 727—728) — dafür benutzt werden kann, dass der Zimmtsäure die cis-Raumformel zukommt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ CO_2H \end{array} + 2H = \begin{array}{l} C_6H_5-C-H \\ \qquad\;\; \| \\ CO_2H-C-H \end{array}.$$

Synthetische Darstellung von Zimmtsäure (Beispiel der PERKIN'schen Reaction): Man digerirt 20 g Benzaldehyd (S. 481) und 30 g Essigsäureanhydrid mit 10 g pulverisirtem, entwässertem Natriumacetat am Steigrohr 8 Stunden in einem auf 180° erhitzten Oelbade, spült das Reactionsgemisch dann mit heissem Wasser in einen grösseren Kolben und treibt mit Wasserdampf den überschüssigen Benzaldehyd ab. Man sorgt dafür, dass nach Beendigung der Destillation die Reactionsmasse bis auf eine geringe Menge einer öligen Verunreinigung in Lösung gegangen ist, oder fügt nöthigenfalls noch heisses Wasser hinzu, kocht dann kurze Zeit mit Thierkohle und filtrirt heiss, worauf beim Abkühlen die Zimmtsäure auskrystallisirt.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 133° und destillirt — rasch erhitzt — unzersetzt bei 300°, während sie bei langsamer Destillation in Styrol und Kohlendioxyd zerfällt[4] (vgl. S. 111). Sie löst sich[5] in 3500 Th. Wasser von

---

(1898). — Patentlitteratur vgl. in FRIEDLÄNDER's Fortschr. d. Theerfarbenfabrikation (Berlin) **1877—1887**, 26, 28; **1887—1890**, 15. — Vgl. auch BRUNCK, Ber. **33**, Sonderheft, S. LXXIV (1900).

[1] Zur Theorie der PERKIN'schen Reaction vgl.: NEF, Ann. **298**, 309 (1897). — MICHAEL, Ber. **34**, 918 (1901).

[2] BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. **163**, 123 (1872). — RUDNEW, Ann. **173**, 10 (1874). — v. MILLER, Ann. **188**, 196 (1877).

[3] ARONSTEIN u. HOLLEMAN, Ber. **22**, 1181 (1889).

[4] HOWARD, Jb. **1860**, 303. [5] KRAUT, Ann. **133**, 93—94 (1863).

17°, reichlich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. K = 0·00355. Ihre Alkalisalze sind in Wasser (bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali) leicht löslich; ihr Calciumsalz $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ löst sich bei 19° in 370 Th. Wasser[1].

Die Umwandlungen der Zimmtsäure sind durch die Gegenwart des Benzolrestes, der Doppelbindung und der Carboxylgruppe bestimmt. Der Benzolrest bedingt Substituirbarkeit (vgl. S. 613 Nitrozimmtsäure), die Doppelbindung Additionsfähigkeit, welche sich z. B. in der Bildung von Hydrozimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bei der Reduction mit Natriumamalgam (vgl. S. 599) und in der Bildung von Dihalogenderivaten der Hydrozimmtsäure ($C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$) bei der Einwirkung von Halogenen äussert. Die Doppelbindung bildet auch den Angriffspunkt für Oxydationsmittel, die bei milder Wirkung Phenylglycerinsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, bei stärkerer Wirkung durch Spaltung Benzaldehyd bezw. Benzoësäure erzeugen. Die Carboxylgruppe endlich befähigt zur Bildung von Säurederivaten, welche das „Cinnamoyl-Radical" $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO—$ oder das „Cinnamenyl-Radical" $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C\!\lessgtr$ in verschiedenartigster Bindung enthalten[2]; eine Anzahl solcher Derivate ist in der Tabelle Nr. 63 S. 608 zusammengestellt.

In der Technik findet Zimmtsäure keine erhebliche Verwendung.

Citate zu der Tabelle Nr. 63 auf S. 608: [1] Vgl. die Citate auf S. 605—607. — [2] Kraut, Ann. **147**, 107 (1868). — [3] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 276 (1889). — [4] Chiozza, Ann. **86**, 264 (1853). — [5] Stenhouse, Ann. **55**, 1 (1845). — [6] Erdmann, Marchand, Ann. **44**, 344 (1842). — [7] E. Kopp, Jb. **1861**, 418. — [8] Schroeder, Ann. **221**, 49 (1883). — [9] Weger, ebenda, 73. — [10] Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1257 (1879). — [11] Baumann u. Fromm, Ber. **28**, 890 (1895). — [12] J. Traube, Ann. **290**, 68 (1896). — [13] Rostocki, Ann. **178**, 214 (1875). — [14] Claisen u. Antweiler, Ber. **13**, 2124 (1880). — [15] C. Liebermann, Ber. **21**, 3372 (1888). — [16] Gerhardt, Ann. **87**, 76 (1853). — [17] C. Liebermann, Ber. **27**, 284 (1894). — [18] Anschütz u. Kinnicutt, Ber. **11**, 1220 (1878). — [19] Kopp, Ann. **95**, 318 (1855). — [20] Bartoli, Gazz. chim. **24**, II, 164 (1894). — [21] v. Miller, Ann. **188**, 184 (1877). — [22] Claisen, Ber. **23**, 977 (1890). — [23] Baumann u. Fromm, Ber. **30**, 110 (1897). — [24] E. Fischer u. Speier, Ber. **28**, 3254 (1895). — [25] Anschütz, Ber. **18**, 1945, 1948

[1] Liebermann, Ber. **22**, 125 (1889).

[2] In der Litteratur werden die vom Stamme „Cinnam" abgeleiteten Bezeichnungen von Radicalen vielfach in sehr unrationeller Weise verwendet. Das Acyl-Radical der Zimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot$ wird häufig „Cinnamyl" benannt, obwohl diese Bezeichnung für das Radical $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot$ des Zimmtalkohols (S. 467) reservirt bleiben sollte. Mit dem Namen „Cinnamenyl" belegt man vielfach den Rest $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot$, der besser „Styryl" zu nennen ist. Es würde sich empfehlen, die Bezeichnungen ausschliesslich im folgenden Sinne:

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2—$	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH\!<$	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C\!\lessgtr$	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO—$
Cinnamyl	Cinnamyliden	Cinnamenyl	Cinnamoyl,

— entsprechend der Bedeutung von „Benzyl, Benzyliden, Benzenyl und Benzoyl" — zu benutzen.

Tabelle Nr. 63.

Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$C_8H_7 \cdot CO_2H$	Zimmtsäure [1—12.63.66.68—70.73.74]	133°	300°	1·056 (133°)
$C_8H_7 \cdot CO \cdot Cl$	Cinnamoylchlorid [13—15.73]	+ 35—36°	251—253°	—
$(C_8H_7 \cdot CO)_2O$	Zimmtsäure-anhydrid [15—17.76]	136°	—	—
$C_8H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	„ -methylester [9.18.72.75]	37°	260°	1·041 (36°)
$C_8H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	„ -äthylester [9.18—24.70.71.77]	8°	271°	1·066 (0°)
$C_8H_7 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$	„ -phenylester [25]	72·5°	205—207° (15 mm)	—
$C_8H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	„ -benzylester [26.27]	39°	—	—
$C_8H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2$ ¦ $CH:CH \cdot C_6H_5$	„ -cinnamylester (Styracin) [21.28—31.64.65]	44°	—	—
$C_8H_7 \cdot CN$	„ -nitril (Styrylcyanid) [32—36.71]	11°	254—256°	1·037 (0°)
$C_8H_7 \cdot CO \cdot NH_2$	„ -amid (Cinnamid) [32.62.71.72]	147°	—	—
$C_8H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$	„ -anilid [37.38.71]	150°	271—272° (15 mm)	—
$C_8H_7 \cdot CSNH_2$	Thiozimmtsäureamid [32.33.36]	112°	—	—
$C_8H_7 \cdot CO_2NH_2$	Zimmthydroxamsäure [18]	110°	—	—
	Nitro- und Amido-Derivate.			
$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2O_2$	Ortho-Nitrozimmtsäure [39—44.67.68.78]	240°	—	—
„	Meta- „ [42.45.46.67.68]	196—197°	—	—
„	Para- „ [39—42.47.48.67.68.78]	288°	—	—
$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2O_2$	Ortho-Amidozimmtsäure [42.48.49—54]	158—159°	—	—
„	Meta- „ [42.46.49.51.54]	180—181°	—	—
„	Para- „ [42.49—51.54.55]	175—176°	—	—
	Homologe.			
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2O_2$	Ortho-Methylzimmtsäure [56—58]	169°	—	—
„	Meta- „ [58—61]	110—111°	—	—
„	Para- „ [56.58.61]	197°		

(1885). — [26] GRIMAUX, Compt. rend. **67**, 1049 (1868). — [27] TSCHIRCH u. TROG, Arch. f. Pharm. **232**, 70 (1894). — [28] TÖL, Ann. **70**, 1 (1849). — [29] SCHARLING, Ann. **97**, 91 (1856). — [30] SIMON, Ann. **31**, 273 (1839). — [31] DELAFONTAINE, Ztschr. Chem. **1869**, 156. — [32] ROSSUM, Ztschr. Chem. **1866**, 362. — [33] KRÜSS, Ber. **17**, 1768 (1894). — [34] GABRIEL u. ESCHENBACH, Ber. **30**, 1128 (1897). — [35] BILTZ, Ber. **25**, 2544 (1892). — [36] FIQUET, Bull. [3] **7**, 12 (1892). Ann. ch. [6] **29**, 463 (1893). — [37] CAHOURS, Ann. **70**, 48 (1849). — [38] KAY, Ber. **26**, 2848 (1893). — [39] BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. **163**, 125 (1872). — [40] MORGAN, Jb. **1877**, 788. — [41] C. L. MÜLLER, Ann. **212**, 122 (1880). — [42] TIEMANN u. OPPERMANN, Ber. **13**, 2059 (1880). — [43] E. FISCHER u. KUZEL, Ann. **221**, 265 (1883). — [44] BAEYER, Ber. **13**, 2257 (1880). — [45] R. SCHIFF, Ber. **11**, 1782 (1878). — [46] GABRIEL, Ber. **16**, 2038 Anm. (1883). — [47] MITSCHERLICH, J. pr. **22**, 193 (1841). — [48] DREWSEN, Ann. **212**, 150 (1882). — [49] ROTHSCHILD, Ber. **23**, 3341 (1890). — [50] P. FRIEDLÄNDER u. LAZARUS, Ann. **229**, 241, 246 (1885). — [51] GABRIEL, Ber. **15**, 2294 (1882). — [52] WALTER, Ber. **25**, 1264 (1892). — [53] ASTRE u. STÉVIGNON, Bull. [3] **15**, 1029 (1896). — [54] PAAL u. GANSER, Ber. **28**, 3228 (1895). — [55] v. MILLER u. KINKELIN, Ber. **18**, 3234 (1885). — [56] KRÖBER, Ber. **23**, 1029, 1033 (1890). — [57] YOUNG, Ber. **25**, 2103 (1892). — [58] FIQUET, Ann. ch. [6] **29**, 472 (1893). — [59] BORNEMANN, Ber. **17**, 1474 (1884). — [60] W. MÜLLER, Ber. **20**, 1212 (1887). — [61] v. MILLER u. ROHDE, Ber. **23**, 1897, 1899 (1890). — [62] FREUNDLER, Bull. [3] **17**, 421 (1897). — [63] FITTIG u. BINDER, Ann. **195**, 131 (1879). — [64] LÜDY, Arch. f. Pharm. **231**, 43 (1893). — [65] HILDEBRAND, ebenda, **234**, 698 (1896). — [66] FREUNDLER, Compt. rend. **124**, 1159 (1897). — [67] KNOEVENAGEL, Ber. **31**, 2609 (1898). — [68] SUDBOROUGH u. LLOYD, Journ. Soc. **73**, 91 (1898). — [69] LABBÉ, Bull. [3] **21**, 1079 (1899). — [70] VORLÄNDER, Chem. Centralbl. **1899 I**, 729. — [71] HERRMANN u. VORLÄNDER, Chem. Centralbl. **1899 I**, 730. — [72] H. MEYER, Monatsh. **22**, 428 (1901). — [73] BRUNI u. GORNI, Chem. Centralbl. **1899 II**, 4. — [74] ORTOLEVA, Gazz. chim. **29**, I, 503 (1899). — [75] SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1899**, 52. — [76] WEDEKIND, Ber. **34**, 2074 (1901). — [77] MICHAEL, Ber. **33**, 3765 (1900). — [78] BRUNCK, Ber. **33**, Sonderheft, LXXIV (1900).

Unter den Estern der Zimmtsäure ist der Zimmtalkoholester — das **Styracin** — hervorzuheben, welcher einen wesentlichen Bestandtheil des flüssigen Storax (Styrax, vgl. auch S. 111 und 468) bildet. Der flüssige Storax — eine zähe, balsamartige Masse — wird aus der Rinde von Liquidambar orientalis (Kleinasien, Nordsyrien) gewonnen, enthält mehrere Zimmtsäureester und wird als äusserliches Arzneimittel sowie als Räucherwerk verwendet. — Zimmtsäureäthylester findet sich im ätherischen Oele von Alpinia malaccensis.

Vom Standpunkt der Stereochemie musste es begreiflicher Weise von grösster Wichtigkeit erscheinen, die zweite theoretisch mögliche β-Phenylakrylsäure (vgl. S. 604) kennen zu lernen; liegt doch in der Structurformel $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ eine der denkbar einfachsten Handhaben zur Anwendung der Lehre von der cis-trans-Isomerie vor. Es erregte daher allgemeines Interesse, als im Jahre 1889 — wenige Jahre nachdem WISLICENUS die chemischen Forscher auf die Bedeutung räumlicher Betrachtungen für die Chemie der ungesättigten Verbindungen nachdrücklich hingewiesen hatte — C. LIEBERMANN durch Untersuchungen über die Nebenalkaloïde des Cocaïns zur Entdeckung einer natürlich gebildeten Säure geführt wurde, welcher bei durchaus anderen Eigenschaften die Structurformel der altbekannten Zimmtsäure beigelegt werden musste. Er nannte diese Säure daher Isozimmtsäure. Eigen-

thümlicher Weise gelang es indess nicht, derselben Säure wieder habhaft zu werden, als neue Quantitäten von anscheinend dem gleichen Rohmaterial zur Verarbeitung gelangten; vielmehr erhielt LIEBERMANN nunmehr eine Säure, welche zwar der Isozimmtsäure sehr ähnlich war und namentlich im chemischen Verhalten mit ihr völlig übereinstimmte, in einigen physikalischen Eigenschaften dagegen Abweichungen zeigte und daher den Namen Allozimmtsäure erhielt.

Diese **Allozimmtsäure**[1] ist seither von LIEBERMANN eingehend untersucht worden. Zu ihrer Gewinnung dient als Ausgangsmaterial ein Säuregemisch, welches bei der Fabrikation des Cocaïns durch Zersetzung der Nebenalkaloïde des Cocaïns mit Salzsäure entsteht. Die Allozimmtsäure krystallisirt aus Ligroïn in schönen Blättern, welche dem monoklinen System angehören, und schmilzt bei 68°; $K = 0{\cdot}0138$; charakteristisch ist ihr aus der Benzollösung auf Zusatz von Anilin ausfallendes, bei 83° schmelzendes saures Anilinsalz $C_6H_7N{\cdot}2C_9H_8O_2$. Dass sie die gleiche Structur wie Zimmtsäure besitzt, ergiebt sich daraus, dass sie durch Anlagerung von Wasserstoff in Hydrozimmtsäure übergeht und gleich der Zimmtsäure durch Kaliumpermanganat zu Benzaldehyd bezw. zu einer Phenylglycerinsäure oxydirt wird, welch' letztere indess der aus Zimmtsäure entstehenden Phenylglycerinsäure stereoisomer ist; über das Verhalten gegen Brom vgl. S. 600. Sie ist ferner äusserst leicht in gewöhnliche Zimmtsäure umzuwandeln; dieser Uebergang erfolgt rasch durch Destillation, durch Einwirkung von Jod in Schwefelkohlenstofflösung, allmählich auch schon durch Belichtung mit Sonnenstrahlen, während sich Allozimmtsäure im Dunkeln durch 4 Jahre unverändert hält und bei der Destillation im absoluten Vacuum unverändert übergeht. Wenn alle diese Beziehungen kaum einen Zweifel darüber lassen, dass Zimmtsäure und Allozimmtsäure gleiche Structur besitzen, so erscheint es andererseits auffällig, dass die beiden Säuren erheblich abweichende Werthe des molecularen Lichtbrechungsvermögens zeigen, während diese Constante bei anderen Paaren raumisomerer Verbindungen, die freilich nicht der Gruppe der Säuren angehören, den gleichen Werth zeigt.

Ein wesentlicher Unterschied im chemischen Verhalten der Allozimmtsäure und der Zimmtsäure tritt bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zu Tage: Allozimmtsäure geht hierbei leicht unter Wasserabspaltung und Polymerisirung in Truxon (vgl. Bd. II, Th. II, S. 50—51) über, während Zimmtsäure unter den gleichen Bedingungen nur spurenweise Truxon liefert.

[1] C. LIEBERMANN, Ber. **23**, 2510 (1890); **24**, 1101 (1891); **26**, 1571 (1893); **27**, 283, 2037 (1894); **28**, 1446 (1895); **31**, 2095 (1898). — LIEBERMANN u. SCHOLZ, Ber. **25**, 950 (1892). — J. TRAUBE, Ann. **290**, 68 (1896). — BRÜHL, Ber. **29**, 2902 (1896). — SUDBOROUGH u. LLOYD: Journ. Soc. **73**, 91 (1898). — BRUNI u. GORNI, Chem. Centralbl. **1899 II**, 4. — LIEBERMANN u. RIJBER, Ber. **33**, 2400 (1900). — MICHAEL, Ber. **34**, 3640 (1901).

Die Entdeckung der Allozimmtsäure in einem Naturprodukt musste zu Versuchen anregen, sie auch durch künstliche Processe zugänglich zu machen. Eigenthümlicherweise bildet sie sich nicht neben der Zimmtsäure durch die bei niederer Temperatur verlaufende, CLAISEN'sche Synthese des Zimmtsäureesters (S. 606), während sie als Nebenprodukt — freilich in untergeordneter Menge — bei der Kohlensäureabspaltung aus Benzalmalonsäure (S. 618):

$$C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)_2-CO_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$$

erhalten wird, obwohl diese Reaction Erhitzen auf 195° erfordert. Die gleichzeitige Bildung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure bei letzterer Reaction, welche übrigens für die rasche Beschaffung kleiner Mengen von Allozimmtsäure gute Dienste leisten kann, erscheint von stereochemischem Interesse, wenn man die Isomerie der beiden Säuren als cis-trans-Isomerie deutet; je nachdem aus der Benzalmalonsäure:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 - & - H \\ CO_2H - & - CO_2H \end{array}$$

die eine oder die andere Carboxylgruppe abgespalten wird, wird die cis- oder die trans-Form der β-Phenylakrylsäure entstehen. Allozimmtsäure entsteht ferner aus einer β-Bromzimmtsäure (vgl. S. 613), welche durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure erhalten wird, durch Reduction mit Zinkfeile in alkoholischer Lösung; da die Phenylpropiolsäure aus dem Dibromid des Zimmtsäureäthylesters durch Kochen mit alkoholischem Kali gewonnen wird, so bietet diese Reaction die Möglichkeit dar, Zimmtsäure in Allozimmtsäure umzuwandeln:

$$\begin{array}{ccccccccc} C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CH & & CHBr & & C & & CBr & & CH \\ \| & \longrightarrow & | & \longrightarrow & \equiv & \longrightarrow & \| & \longrightarrow & \| \\ CH & & CHBr & & C & & CH & & CH \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CO_2\cdot C_2H_5 & & CO_2\cdot C_2H_5 & & CO_2H & & CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

Zimmtsäureester — Zimmtsäure-ester-Dibromid — Phenylpropiolsäure — Allozimmtsäure

Bei einer eingehenden Verfolgung der letzterwähnten Reaction scheint MICHAEL neuerdings die **Isozimmtsäure**[1] wieder aufgefunden zu haben. Er zeigte, dass das bei der Reduction von β-Bromzimmtsäure (Schmelzpunkt 159°) entstehende Produkt neben wenig Zimmtsäure aus etwa drei Viertheilen Allozimmtsäure und einem Viertheil „Isozimmtsäure" besteht, und isolirte die letztere aus dem Gemisch, indem er die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze in Methylalkohol benutzte.

---

[1] C. LIEBERMANN, Ber. **23**, 141, 512 (1890); **24**, 1101 (1891); **25**, 90 (1892). — BADER, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 315 (1890). — MICHAEL, Ber. **34**, 3640 (1901).

Die Isozimmtsäure MICHAEL's schmilzt[1] bei 36—37°; sie kann wiederholt zum Schmelzen gebracht werden, ohne dass eine merkliche Umwandlung in Allozimmtsäure erfolgt; durch Ueberhitzung aber wird sie in die Allosäure, welche höher schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln weniger löslich ist, übergeführt; auch findet diese Umwandlung beim längeren Stehen theilweise statt. Die Salze dieser Isozimmtsäure unterscheiden sich von den allozimmtsauren Salzen im Krystallwassergehalt und können längere Zeit über 100° erhitzt werden, ohne dass sich eine Umlagerung vollzieht.

Nach Untersuchungen von ERLENMEYER sen. endlich sollte es noch eine weitere Zimmtsäure[2], „künstliche Isosimmtsäure", welche bei 43·5—46° schmilzt, sich krystallograpisch sowohl von der natürlichen Isozimmtsäure wie von der Allozimmtsäure unterscheidet und sehr leicht in Allozimmtsäure übergeht, geben. Doch ist die Existenz dieser Säure durch die neueren Untersuchungen sehr fraglich geworden.

Nach dem jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial scheint es mithin mindestens drei Säuren zu geben, welchen man die Structurformel $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ zuschreiben muss, während die Theorie nur zwei Raumformeln (vgl. S. 604) vorhersieht. Bei dieser Sachlage sind Speculationen über die Auswahl der Raumformeln für die einzelnen Säuren nicht angezeigt. Aber gerade dieser Widerspruch zwischen Erfahrung und Theorie lässt das weitere Studium der Isomeren besonders erwünscht erscheinen.

In nächster Beziehung zu den stereochemischen Fragen, die sich an die verschiedenen Zimmtsäuren knüpfen, steht das Beobachtungsmaterial über ihre in der Seitenkette halogenirten Derivate, welches namentlich für die **Bromzimmtsäuren**[3] $C_6H_5 \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$ durch Untersuchungen von GLASER, ERLENMEYER, MICHAEL u. A. reichhaltig geworden ist. Der Theorie zufolge sollte sich sowohl von der cis- wie von der trans-β-Phenylakrylsäure je eine Säure mit α-ständigem und eine Säure mit β-ständigem Bromatome ableiten. Die Forderung der Theorie stimmt in diesem Falle wieder mit der Erfahrung überein; denn in der That

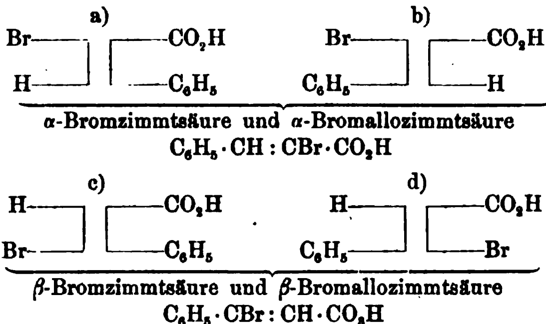
---

[1] LIEBERMANN's natürliche Isozimmtsäure (vgl. S. 609—610) schmolz höher (57°).

[2] ERLENMEYER, Ber. **23**, 3130 (1890). Ann. **287**, 1 (1895). — LIEBERMANN, Ber. **31**, 2096 (1898). — MICHAEL, Ber. **34**, 3652, 3655, 3656 (1901).

[3] GLASER, Ann. **143**, 330 (1866). — BARISCH, J. pr. [2] **20**, 177 (1879). — KINNICUTT, Am. Journ. **4**, 26 (1882). — KINNICUTT u. PALMER, ebenda **5**, 383 (1884). — MICHAEL u. BROWNE, Ber. **19**, 1378 (1886); **20**, 550 (1887). — ERLENMEYER, Ber. **19**, 1936 (1886); **23**, 3130 (1890). Ann. **287**, 1 (1895). — MICHAEL, J. pr. [2] **35**, 357 (1887); **52**, 344 Anm., 352 Anm. (1895); **54**, 107 (1896). — ANSCHÜTZ u. SELDEN, Ber. **20**, 1382 (1887). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 278 (1889). — LIEBERMANN u. SCHOLZ, Ber. **25**, 950 (1892). — RUHEMANN, Journ. Soc. **61**, 278 (1892). — LIEBERMANN, Ber. **28**, 134 (1895). J. pr. [2] **53**, 255 (1896). — BAUCKE, Rec. trav. chim. **15**, 128 (1896). — MICHAEL u. BUCHER, Am. Journ. **20**, 91 (1898). — SUDBOROUGH u. LLOYD, Soc. **73**, 91 (1898). — MANTHEY, Ber. **32**, 2475 (1899); **33**, 3081 (1900). — MICHAEL, Ber. **34**, 3640, 4226 (1901).

sind vier isomere Säuren bekannt, welche demzufolge durch die vier Raumformeln:



gedeutet werden können. Zwei von diesen Säuren (Schmelzpunkte: 130° —131° und 120°) entstehen neben einander bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus Zimmtsäuredibromid durch alkoholisches Kali:

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H - HBr = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H;$$

für sie kommen die Raumformeln a und b in Betracht; denn beide müssen das Bromatom in der α-Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, da beide durch Oxydation Benzaldehyd liefern; ihre Structuridentität geht auch daraus hervor, dass die Ester der niedriger schmelzenden Säure durch einfaches Destilliren unter gewöhnlichem Druck in diejenigen der höher schmelzenden übergehen. Die höher schmelzende α-Säure giebt bei der Reduction mit Zinkstaub in Alkohol nur gewöhnliche Zimmtsäure, die niedriger schmelzende Säure, die sich viel leichter reduciren lässt, neben Zimmtsäure auch Allozimmtsäure und Isozimmtsäure. Zwei andere Säuren (Schmelzpunkte 159° und 133—134°, Raumformeln c und d) entstehen nebeneinander bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure:

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H + HBr = C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H.$$

Die höher schmelzende, in grösserer Menge entstehende Säure wird von concentrirtem wässerigem Alkali — im Gegensatz zu den beiden, in concentrirtem Alkali unzersetzt löslichen α-Säuren — unter Bildung von Phenylacetylen (S. 112) zersetzt (vgl. Bd. I, S. 713), giebt bei der Reduction Allozimmtsäure und Isozimmtsäure (vgl. S. 611) neben wenig gewöhnlicher Zimmtsäure und verwandelt sich beim Erhitzen auf 164° zum grossen Theil in die niedriger schmelzende Säure. Letztere giebt bei der Reduction nur gewöhnliche Zimmtsäure.

Kernsubstitutionsprodukte sind einstweilen nur aus der gewöhnlichen Zimmtsäure, nicht aus der Allozimmtsäure oder Isozimmtsäure hergestellt. Durch Nitriren der Zimmtsäure sind die Ortho- und Para-**Nitrozimmtsäure** $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ leicht gewinnbar, während die Meta-Säure aus m-Nitrobenzaldehyd durch die PERKIN'sche Reaction gewonnen werden kann; alle drei Säuren sind auch aus den entsprechenden Nitrobenzaldehyden (S. 485) durch Condensation mit Malon-

säure in Gegenwart von Anilin erhältlich. Die Ortho-Säure hat in BAEYER's Untersuchungen über den Indigo wichtige Synthesen vermittelt (vgl. S. 616); ihre Lösung in conc. Schwefelsäure nimmt beim Stehen oder gelindem Erwärmen eine blaue Farbe an, die aber nicht von Indigobildung herrührt.

Sehr merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit welcher Nitrogruppen beim Nitriren von Zimmtsäure oder Zimmtsäurederivaten in die Seitenkette eintreten. Leitet man Stickstoffdioxyd in eine Benzollösung von Zimmtsäure, so entstehen sehr unbeständige Krystalle [Zimmtsäuredinitrür $C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2H$?], welche beim Uebergiessen mit Wasser sich unter Entwickelung von Kohlendioxyd und braunen Gasen in Phenylnitroäthylen $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NO_2$ verwandeln[1] (vgl. S. 159 bis 160). Durch Nitrirung von p-Nitrozimmtsäureester[2] entsteht ein Dinitrozimmtsäureester $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (p-Nitro-β-phenyl-α-Nitroakrylsäureester), welcher beim Kochen mit Wasser in p-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan, Kohlensäure und Alkohol zerfällt:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2H_2O$$
$$= NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot NO_2 + CO_2 + C_2H_5\cdot OH\,.$$

Aehnlich verhalten sich m-Nitro-, o- und p-Amido-Zimmtsäure.

Die **Amidozimmtsäuren** $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ werden aus den Nitrosäuren am besten durch Reduction mit Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung gewonnen. Die Ortho-Säure ist wegen ihrer Beziehungen zum Carbostyril (Oxychinolin, s. drittes Buch) interessant.

Schmelzpunkte der Nitro- und Amido-Zimmtsäuren und Litteraturangaben vgl. in der Tabelle Nr. 63 auf S. 608.

In naher Beziehung zur Zimmtsäure stehen einige zweibasische Säuren der Formel $C_{18}H_{16}O_4$, nämlich die vier isomeren **Truxillsäuren.** Ihrer Formel nach erscheinen sie als dimoleculare Polymere der Zimmtsäure, in welche sie durch Destillation übergeführt werden; doch ist andererseits ihre Bildung durch Polymerisirung der Zimmtsäure[3] bisher nicht mit Sicherheit beobachtet. Näheres vgl. Bd. II, Th. II, S. 49—51.

Zur Gewinnung von Homologen der Zimmtsäure dient die PERKIN'sche Reaction[4] (vgl. Bd. I, S. 489), welche sehr glatt verläuft, aber freilich bei ihrer Anwendung die meist schwer zugänglichen Homologen des Benzaldehyds voraussetzt, soweit es sich um Kernhomologe handelt:

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CO_2Na = H_2O + CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2Na + H_2O;$$

leichter gewinnbar sind daher die Seitenkettenhomologen, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2Na = H_2O + C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2Na\,.$$

Ebenso kann die CLAISEN'sche Reaction (vgl. S. 606) zur Gewinnung von Homologen beiderlei Art dienen[5]. Zu den Nitrilen der Kernhomologen kann man ferner von

[1] GABRIEL, Ber. **18**, 2438 (1885).

[2] P. FRIEDLÄNDER, Ann. **229**, 203 (1885).

[3] Vgl. dazu: C. LIEBERMANN, Ber. **22**, 2252 (1889). — BERTRAM u. KÜRSTEN. J. pr. [2] **51**, 325 (1895).

[4] Vgl. auch: EDELEANO u. BUDISTHEANO, Bull. [3]. **3**, 191 (1890). — REBUFFAT. Gazz. chim. **20**, 158 (1890). — MICHAEL, Ber. **34**, 918 (1901).

[5] CLAISEN, Ber. **23**, 978 (1890). — YOUNG, Ber. **25**, 2103 (1892).

den aromatischen Aldehyden durch Condensation mit Cyanessigsäure (Bd. I, S. 654) und darauffolgende Kohlensäureabspaltung gelangen[1], z. B.:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_2(CN)(CO_2H) = H_2O + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)(CO_2H),$$

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)(CO_2H) - CO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN .$$

— Die drei stellungsisomeren Methylzimmtsäuren $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ vgl. in der Tabelle Nr. 63 auf S. 608[2].

Als Beispiel der Säuren mit längerer ungesättigter Seitenkette sei die β-**Benzylidenpropionsäure**[3] $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — vielfach auch heute noch „Phenylisocrotonsäure“ genannt, obwohl dieser Name bei der jetzigen Auffassung der Isocrotonsäure durchaus unzutreffend ist — aufgeführt. Sie wird durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gewonnen (vgl. Bd. I, S. 490), bildet lange dünne Nadeln, schmilzt bei 86°, destillirt fast unzersetzt bei 302°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und erleidet einige interessante Umsetzungen. Lässt man sie einige Zeit sieden, so entsteht ziemlich reichlich α-Naphtol (vgl. S. 82); Behandlung mit Schwefelsäure führt zunächst zu dem isomeren Phenylbutyrolacton (vgl. Bd. I, S. 494):

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\lfloor O \text{———————} \rfloor}{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO} .$$

Besonders bemerkenswerth ist der grosse Widerstand, welchen sie der Verschiebung ihrer Doppelbindung in die α-β-Stellung (vom Carboxyl aus gerechnet):

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$$

entgegensetzt; niemals fielen beim Kochen mit Natronlauge mehr als etwa 1% der angewandten Säure dieser Umlagerung anheim, die sonst bei $\Delta^{\beta\text{-}\gamma}$-Säuren sehr viel leichter eintritt (vgl. Bd. I, S. 494—495, 696); offenbar wirken sich hier in ihrem Einfluss auf den Ort der Doppelbindung die Phenylgruppe und die Carboxylgruppe entgegen; vgl. dazu S. 431.

Ueber **Phenylpentensäuren** (Hydrocinnamenylakrylsäuren) $C_6H_5 \cdot C_4H_6 \cdot CO_2H$ s. S. 684 Anm.

II. Einbasische Säuren mit dreifachen Bindungen oder mehreren Doppelbindungen.

Von der Zimmtsäure gelangt man zur **Phenylpropiolsäure**[4] $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$, indem man den Aethylester ihres Dibromids (Phenyl-

[1] Fiquet, Ann. ch. [6] **29**, 472 (1893).

[2] Ueber zwei stereoisomere α-Methylzimmtsäuren $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ vgl. Dain, Chem. Centralbl. **1898 I**, 674.

[3] Perkin, Journ. Soc. **31**, 395 (1877). — Fittig u. Jayne, Ann. **216**, 98 (1883). — Fittig u. Erdmann, Ann. **227**, 245, 257 (1885). — Buchner u. Dessauer, Ber. **25**, 1155 (1892). — Fittig u. Luib, Ann. **283**, 297 (1894). — Fittig, Ann. **299**, 27 (1897); Ber. **33**, 3519 (1900).

[4] Glaser, Ann. **154**, 139 (1870). — Barisch, J. pr. [2] **20**, 180 (1879). — Erlenmeyer, Ber. **16**, 152 (1883). — Perkin jun., Journ. Soc. **45**, 172 (1884). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 279 (1889). — Aronstein u. Holleman, Ber. **22**, 1181 (1889). — C. Liebermann u. Sachse, Ber. **24**, 4112 (1891). — Stockhausen u. Gatter-

dibrompropionsäureester) mit alkoholischem Kali kocht, — Reactionen, durch welche man an Stelle der Doppelbindung eine dreifache Bindung herstellt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ CO_2H\cdot CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CHBr \\ | \\ CO_2H\cdot CHBr \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot C \\ ||| \\ CO_2H\cdot C \end{matrix} .$$

Dieselbe Säure entsteht auch bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Bromstyrol (vgl. S. 124) in Gegenwart von Natrium oder auf die Natriumverbindung des Phenylacetylens (S. 112—113). Sie schmilzt bei 136° bis 137°; K = 0·59. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht sie unter Aneinanderlagerung zweier Molecüle in ein Naphtalinderivat — das Anhydrid der 1-Phenylnaphtalindicarbonsäure(2, 3) — über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:C\cdot CO_2H \\ H + C:C-CO_2H \\ \quad C_6H_5 \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:C\cdot CO \\ \quad | \\ C\;:\;C\cdot CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle O + H_2O .$$

Weit interessanter als die Phenylpropiolsäure selbst ist ihr Ortho-Nitro-Derivat — die **Ortho-Nitrophenylpropiolsäure**[1] $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2H$. Man gewinnt sie in analoger Weise aus der o-Nitrozimmtsäure, indem man Brom addirt und darauf Bromwasserstoff abspaltet; die Bromwasserstoffabspaltung erfolgt bei der o-Nitrophenyldibrompropionsäure viel leichter, als bei der nicht nitrirten Phenyldibrompropionsäure — schon durch Einwirkung von wässeriger Natronlauge in der Kälte. Die Ortho-Nitrophenylpropiolsäure bildet farblose Nadeln, färbt sich beim Erhitzen dunkel und zersetzt sich plötzlich bei 155—156°; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Kohlensäure und o-Nitrophenylacetylen. K = 1·06. Sie zeigt einige sehr merkwürdige Umwandlungen, durch welche sie in Verbindungen der Indigogruppe übergeht. Diese Reactionen sind von Baeyer entdeckt und beruhen darauf, dass die Sauerstoffatome der Nitrogruppe sehr leicht auf die ungesättigte orthoständige Seitenkette übertragen werden. So wird der Ester durch conc. Schwefelsäure schon in der Kälte in den isomeren Isatogensäureester verwandelt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ N-O \end{matrix}\right\rangle C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 ,$$

mann, Ber. **25**, 3537 (1892). — Michael u. Bucher, Ber. **28**, 2512 (1895). — Baucke, Rec. trav. chim. **15**, 123 (1896). — Michael u. Bucher, Am. chem. Journ. **20**, 89 (1898). — Ruhemann u. Cunnington, Journ. Soc. **75**, 954 (1899). — Ruhemann u. Stapleton. Journ. Soc. **77**, 239 (1900). — Ruhemann u. Baddow, Journ. Soc. **77**, 984 (1900). — Michael, Ber. **34**, 3647 (1901).

[1] Baeyer, Ber. **13**, 2258 (1880); **14**, 1741 (1881). — C. L. Müller, Ann. **212**, 140 (1882). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 280 (1889). — Patentlitteratur vgl. in Friedländer's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation **1877—1887**, S. 126 bis 137.

durch Schwefelammonium zu Indoxylsäureester:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix}\right\rangle C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

reducirt. Kocht man eine Lösung der freien Säure in Alkalien oder alkalischen Erden, so entsteht fast glatt Isatin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:C\cdot CO_2H \\ NO_2 \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\right\rangle CO + CO_2;$$

bewirkt man aber die Zersetzung in alkalischer Lösung bei Gegenwart eines Reductionsmittels, z. B. Traubenzucker oder Milchzucker, so entsteht sehr reichlich Indigoblau:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Unter diesen Reactionen besitzt namentlich die letztgenannte ein historisches Interesse, weil mit ihrer Hülfe Baeyer zum ersten Mal eine glatte Synthese des Indigos ausführen konnte. Die Hoffnung, ein technisches Verfahren der künstlichen Indigodarstellung auf sie zu gründen, scheiterte freilich, da sich die Herstellungskosten zu gross erwiesen[1]. Ortho-Nitrophenylpropiolsäure wird daher nur in bescheidenem Massstabe technisch gewonnen; man bedient sich ihrer zuweilen beim Kattundruck, um bequem auf der Faser Indigoblau entstehen zu lassen, indem man nitrophenylpropiolsaures Natrium mit xanthogensauren Salzen, einem schwachen Alkali und einem Verdickungsmittel aufdruckt und den Farbstoff nun sich beim Trocknen entwickeln lässt.

Als Beispiel einer Säure mit mehreren Doppelbindungen sei die **Cinnamenylakrylsäure**[2] $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (richtiger als β-Styrylakrylsäure oder Cinnamylidenessigsäure zu bezeichnen; vgl. S. 607 Anm.) genannt. Sie wird aus Zimmtaldehyd (S. 487) nach allgemeinen Reactionen gewonnen; man kann z. B. Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzen (Perkin'sche Reaction) oder Zimmtaldehyd mit Aceton zunächst zu Cinnamylidenaceton $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ condensiren und dieses Keton dann mit Natriumhypochlorit zersetzen:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 + 3\,ClOH$$
$$= C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot OH + CHCl_3 + 2\,H_2O;$$

oder man kann durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Malonsäure (Bd. I, S. 649) und Eisessig zunächst Cinnamylidenmalonsäure gewinnen:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO + CH_2(CO_2H)_2 = H_2O + C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$$

[1] Vgl. Brunck, Ber. **33**, Sonderheft, LXXIV (1900).

[2] Perkin, Journ. Soc. **31**, 403 (1877). — Diehl u. Einhorn, Ber. **18**, 2323 (1885). — Stuart, Journ. Soc. **49**, 366 (1886). — Doebner, Ber. **23**, 2372 (1890). — Fiquet, Ann. ch. [6] **29**, 497 (1893). — C. Liebermann, Ber. **28**, 1438, 1446 (1895); **31**, 2098 (1898). — Brühl, Ber. **29**, 2907 (1896). — Knoevenagel, Ber. **31**, 2616 (1898). — Liebermann u. Riiber, Ber. **33**, 2400 (1900).

und diese dann zur Abspaltung von Kohlensäure erhitzen. Führt man im letzteren Falle die Kohlensäureabspaltung in Chinolinlösung bei 160—170° aus, so erhält man zwei stereoisomere Säuren — Cinnamylidenessigsäure (Schmelzpunkt 165°) und Allocinnamylidenessigsäure (Schmelzpunkt 138°) — neben einander (vgl. S. 611 die analoge Bildung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure aus Benzalmalonsäure). Die Allocinnamylidenessigsäure wird rasch und quantitativ in die höher schmelzende und schwerer lösliche, gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure umgelagert, wenn man ihre Benzollösung mit etwas Jod versetzt und starkem Sonnenlichte aussetzt.

III. Zweibasische Säuren.

Entsprechend der S. 600—601 aufgestellten Eintheilung für die gesättigten Dicarbonsäuren mögen auch hier drei Gruppen unterschieden werden.

A. Dicarbonsäuren, welche beide Carboxylgruppen in einer und derselben Seitenkette enthalten.

Die denkbar einfachsten Säuren dieser Gruppe werden durch die Structurformeln:

$$C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H)_2 \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C—CO_2H \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH \cdot CO_2H \end{array}$$

dargestellt; es sind die Phenylderivate der Methylenmalonsäure (Bd. I, S. 679) und der Fumarsäure bezw. Maleïnsäure (Bd. I. S. 680 ff.).

Die erste dieser Säuren — $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ — wird **Benzalmalonsäure**[1] (Benzylidenmalonsäure) genannt, ist sehr leicht zugänglich und vielfach untersucht. Sie wird durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Malonsäure (Bd. I, S. 649) in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade oder in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak auf 55—65° gewonnen; auch kann ihr Diäthylester (Schmelzpunkt 27—29°, Siedepunkt unter 60 mm Druck 210—215°) aus Malonsäurediäthylester, ihr Halbnitril $C_6H_5 \cdot C : C(CN) \cdot CO_2H$ aus Cyanessigsäure (Bd. I, S. 654), ihr Amid aus Malonamid durch Condensation mit Benzaldehyd erhalten werden. Benzalmalonsäure bildet farblose Prismen, schmilzt bei 195—196° unter starkem Aufschäumen und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich; K = 0·408. Dass sie durch Kohlensäureabspaltung neben Zimmtsäure auch Allozimmtsäure liefert, ist schon S. 611 besprochen. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher sie an der Stelle der Doppelbindung gespalten wird; schon bei andauerndem Kochen mit Wasser zerfällt sie der Hauptmenge nach in Benzaldehyd und Malonsäure. Anderen Agentien gegenüber vermittelt die Doppelbindung Additionsreactionen, welche mit auffallender Leichtigkeit eintreten; so fällt beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Benzalmalonsäureester mit Natriumalkoholatlösung sofort Aethoxybenzyl-Natriummalonsäureester ganz glatt aus:

$$C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + NaO \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2;$$

[1] Claisen u. Crismer, Ann. **218**, 129 (1883). — Stuart, Journ. Soc. **43**, 405 (1883); **49**, 358 (1886). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 369 (1889). — Carrick, J. pr. [2] **45**, 500 (1891). — Fiquet, Bull. [3] **7**, 11 (1892). Ann. ch. [6] **29**, 442 (1893). — C. Liebermann, Ber. **26**, 1571, 1877 (1893); **27**, 283, 289 (1894); **28**, 143 (1895). — W. Wislicenus, Ann. **279**, 25 (1894). — Blank, Ber. **28**, 145 (1895). — Goldstein, ebenda 1450. — Heuck, ebenda 2251. — Drude, Ber. **30**, 959 (1897). — Avery u. Bouton, Am. chem. Journ. **20**, 510 (1898). — Knoevenagel, Ber. **31**, 2605 (1898).

ebenso wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Anilin addirt:

$$C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2 + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2 .$$

Im Gegensatz zu diesen so äusserst leicht verlaufenden Additionsreactionen steht das Verhalten gegen Brom; die Säure wird nur sehr langsam von Brom angegriffen und liefert nicht das zu erwartende Dibromid, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure und Halogenwasserstoff bromsubstituirte Zimmtsäuren; der Ester dagegen kann in das Dibromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2 \cdot R)_2$ verwandelt werden. Diese Erscheinungen erklären sich wohl dadurch, dass ein Widerstand gegen die Anhäufung stark elektronegativer Gruppen an einem Kohlenstoffatomen besteht, und dass der negative Charakter der Carboxylgruppe durch Esterificirung erheblich abgeschwächt wird.

Phenylmaleïnsäure[1] $C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ ist durch Einwirkung von Brom auf Phenylbernsteinsäure (S. 601) erhalten worden. Sie bildet Prismen, ist in kaltem Wasser leicht löslich und verflüssigt sich schon unterhalb 100° theilweise, indem sie Wasser abgiebt und in ihr Anhydrid — Schmelzpunkt 119—119·5° — übergeht. — **Phenylfumarsäure**[2] ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Dagegen kennt man sowohl für Citraconsäure, wie auch für Mesaconsäure und Itaconsäure (vgl. Bd. I, S. 689—690) die entsprechenden Phenylderivate[3].

Den Ausgangspunkt zu ihrer Gewinnung bildet die **Phenylitaconsäure** $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Man erhält sie (neben anderen Säuren) bei der Condensation von Benzaldehyd mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat:

$$C_6H_5 \cdot CHO + \begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} ;$$

sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich, schmilzt bei 180—190° und geht beim Schmelzen bezw. bei wenig erhöhter Temperatur in ihr Anhydrid — Schmelzpunkt 164—166° — über. Dieses Anhydrid verwandelt sich beim jedesmaligen Schmelzen zum geringen Theil in das schon bei 60—61° schmelzende Anhydrid der Phenylcitraconsäure, welches seinerseits beim Erhitzen auf 160—165° sich augenblicklich wieder fast vollständig in das Phenylitaconsäureanhydrid umlagert. Mit warmem Wasser liefert das Phenylcitraconsäureanhydrid die in Wasser sehr leicht lösliche, mit Wasserdämpfen flüchtige **Phenylcitraconsäure** (Schmelzpunkt 105—108°), welche, in Chloroformlösung bei Gegenwart von etwas Brom dem Lichte ausgesetzt, fast quantitativ in **Phenylmesaconsäure** (Schmelzpunkt 212°), beim Kochen mit Wasser theilweise in Phenylitaconsäure übergeht. Der Analogie mit den nicht phenylirten Säuren zufolge sind der Phenylcitraconsäure und Phenylmesaconsäure die gleiche Structurformel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ und die Raumformeln:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 - & - CO_2H \\ H - & - CO_2H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CO_2H - & - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ H - & - CO_2H \end{matrix}$$

Phenylcitraconsäure — Phenylmesaconsäure

---

[1] ALEXANDER, Ann. **258**, 76 (1890).

[2] Vgl.: BARISCH, J. pr. [2] **20**, 186 (1879). — CLAISEN u. CRISMER, Ann. **218**, 129 (1883).

[3] FITTIG u. LEONI, Ann. **256**, 65 (1889). — FITTIG u. ROEDERS, ebenda 87. — FITTIG, Ber. **26**, 45, 2082 (1893). — STOBBE u. KLOEPPEL, Ber. **27**, 2405 (1894). — FITTIG u. BROOKE, Ann. **305**, 19 (1899). — FICHTER u. DREYFUS, Ber. **33**, 1453 (1900).

zu ertheilen. Kocht man die Phenylitaconsäure mit Natronlauge, so bleibt sie zwar im Wesentlichen unverändert, giebt aber kleine Mengen von Phenylmesaconsäure und der ebenfalls isomeren, in Wasser viel leichter löslichen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen **Phenylaticonsäure**[1] (Schmelzpunkt 149—151°), welche durch Wirkung des Sonnenlichtes in Chloroformlösung bei Gegenwart von etwas Brom wieder so gut wie vollständig in Phenylitaconsäure zurückverwandelt wird; die Phenylaticonsäure ist vielleicht der Phenylitaconsäure raumisomer; eine Auswahl zwischen den beiden möglichen Raumformeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 — \\ CO_2H — \end{array} \Big] \Big[\begin{array}{l} — H \\ — CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 — \\ CO_2H \cdot CH_2 — \end{array} \Big] \Big[\begin{array}{l} — H \\ — CO_2H \end{array}$$

lässt sich indess zur Zeit nicht treffen. Sämmtliche vier isomeren Säuren liefern bei der Reduction mit Natriumamalgam eine und dieselbe Benzylbernsteinsäure.

Die Condensation von Acetophenon mit Bernsteinsäurediäthylester[2] in Gegenwart von Natriumäthylat führt zur gleichzeitigen Bildung der **Methylphenylitaconsäure** in zwei raumisomeren Modificationen (Schmelzpunkt 171° und 183—186°):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! CO + \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! C : \begin{array}{l} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array},$$

sowie der **γ-Methylen-γ-Phenylbrenzweinsäure** (Schmelzpunkt: 152—154°):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! CO + \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 : C \text{———} \\ \quad\;\; | \\ \quad\; C_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}.$$

B. Dicarbonsäuren, welche jede der beiden Carboxylgruppen in einer anderen Seitenkette enthalten.

Das einfachste Beispiel dieses Typus bilden für den Fall, dass beide Seitenketten ungesättigt sind, die stellungsisomeren **Phenylendiakrylsäuren** $C_6H_4(CH:CH\cdot CO_2H)_2$. Die Ortho-Säure[3] ist aus dem o-Xylylenbischlormalonsäureester, welcher durch Einwirkung von Xylylenbromid auf Natriumchlormalonsäureester:

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + Na \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + C_6H_4[CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$$

entsteht, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali erhalten worden:

$$\begin{array}{l} C_6H_4[CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2 + 6\,KOH \\ \quad = C_6H_4(CH:CH \cdot CO_2K)_2 + 2\,KCl + 4\,C_2H_5 \cdot OH + 2\,KHCO_3. \end{array}$$

— Zur Gewinnung der Para-Säure[4] unterwirft man den Terephtalaldehyd (S. 487) der PERKIN'schen Reaction:

$$C_6H_4(CHO)_2 + 2\,CH_3 \cdot CO_2Na = 2\,H_2O + C_6H_4(CH:CH \cdot CO_2Na)_2.$$

Beide Säuren schmelzen nicht bis 300° und sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

---

[1] Aehnliche Isomerisationen sind auch bei den aliphatischen **Itaconsäuren** seit dem Druck des von ihnen handelnden Abschnittes (Bd. I, S. 689 ff.) festgestellt.

[2] STOBBE, Ann. **282**, 280 (1894); **308**, 67, 114 (1899). Ber. **30**, 95 (1897).

[3] PERKIN, Journ. Soc. **53**, 15 (1888).

[4] LÖW, Ann. **231**, 377 (1885). — KIPPING, Journ. Soc. **53**, 41 (1888). — EPHRAIM, Ber. **34**, 2784 (1901).

C. Dicarbonsäuren, welche nur eine Carboxylgruppe in der Seitenkette, die andere direct im Kern gebunden enthalten.

Auch hier genüge die Anführung der einfachsten Beispiele — der **Zimmtcarbonsäuren** $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Zur Ortho-Säure[1] gelangt man synthetisch, indem man Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_3 \cdot CO_2Na = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}CH \cdot CO_2Na\\CO\end{matrix}\right\rangle O,$$

die dadurch entstandene „Phtalylessigsäure" (Kap. 38, Abschnitt V) mit Natriumamalgam zu „Phtalidessigsäure" $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ reducirt, welche sich nun beim Eindampfen mit Alkalien in Ortho-Zimmtcarbonsäure umlagert:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{-}CH_2 \cdot CO_2H\\CO\end{matrix}\right\rangle O \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH \cdot CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Andererseits entsteht sie bei der Oxydation von β-Naphtol mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung durch Sprengung einer Benzolhälfte des Napthalinmoleculs:

(Strukturformeln: β-Naphtol mit CH, CH, C—OH, CH → Benzolring mit CH=CH·CO_2H und CO_2H.)

Sie schmilzt bei 183—184°, indem sie sich dabei in die isomere Phtalidessigsäure (s. oben) verwandelt, und zeigt daher bei erneutem Erhitzen den Schmelzpunkt der letzteren (147—150°); bei der Oxydation liefert sie Phtalaldehydsäure $C_6H_4(COH)(CO_2H)$ (vgl. S. 713—716). — Die Para-Säure[2] erhält man — vom Terephtalaldehyd (S. 487) ausgehend —, indem man ihn zunächst durch gemässigte Oxydation in Terephtalaldehydsäure verwandelt und den Ester der letzteren der PERKIN'schen Reaction unterwirft:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CHO\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2 \cdot C_2H_5\\CHO\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2 \cdot C_2H_5\\CH:CH \cdot CO_2H\end{matrix}\right. ;$$

sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln — im Gegensatz zur Ortho-Säure — nahezu unlöslich; aus kochendem Eisessig kann sie krystallisirt erhalten werden; sie ist unschmelzbar.

---

[1] GABRIEL u. MICHAEL, Ber. **10**, 1558, 2200 (1877). — EHRLICH u. BENEDIKT, Monatsh. **9**, 528 (1888). — EHRLICH, Monatsh. **10**, 574 (1889). — LEOPOLD, Ber. **34**, 2832 (1901).

[2] LÖW, Ann. **231**, 369 (1885).

Sechsunddreissigstes Kapitel.

Phenolcarbonsäuren.

Allgemeines über Phenolcarbonsäuren.

Phenolcarbonsäuren sind, wie aus der Bezeichnung erhellt, Carbonsäuren, deren Molecüle ausser den Carboxylgruppen auch phenolartig gebundene, d. h. direct im aromatischen Kern haftende Hydroxylgruppen enthalten. Sie bilden mithin eine Gruppe der „aromatischen Oxysäuren" und sind von einer zweiten Gruppe zu unterscheiden, deren Glieder die Hydroxylgruppen in der Seitenkette — also „alkoholisch" — gebunden enthalten und daher als aromatische Alkoholsäuren zusammengefasst werden können.

Die Gruppe der Phenolcarbonsäuren ist theils durch Untersuchungen über Naturprodukte. theils durch synthetische Untersuchungen sehr reichhaltig geworden.

Oft hat man Phenolcarbonsäuren — namentlich in Gestalt von Estern oder Anhydriden — als Erzeugnisse des vegetabilischen Lebens aufgefunden (vgl. z. B. S. 628 Salicylsäuremethylester, S. 645 Erythrin und Lecanorsäure, S. 672 Cumarin, S. 647, 649 Gallussäure und Gallusgerbsäure). Häufiger noch ist man zu ihnen durch Umwandlung anderer Pflanzenstoffe gelangt, z. B. aus den S. 518 ff. besprochenen Oxyaldehyden (Salicylaldehyd, Vanillin etc.) durch Oxydation (vgl. z. B. S. 637 Anissäure) oder aus complicirter zusammengesetzten Pflanzenprodukten durch Spaltungsprocesse (vgl. z. B. S. 682 Piperinsäure).

Die grosse Zahl der synthetischen Wege, welche zum Aufbau der Phenolcarbonsäuren eingeschlagen werden können, lässt sich nach drei Ausgangspunkten sichten:

A. Von den Carbonsäuren zu den Phenolcarbonsäuren durch Einführung der Hydroxylgruppen. Die allgemeinen Reactionen zur Einführung der Hydroxylgruppe über die Diazoverbindungen oder über die Sulfosäuren sind auch hier anwendbar, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_4(NO_2)\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_4(NH_2)\cdot CO_2H \longrightarrow$$
$$C_6H_4(N_2\cdot Cl)\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_4(OH)\cdot CO_2H,$$
$$C_6H_5\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_4(SO_3H)\cdot CO_2H \longrightarrow \text{(Kalischmelze)}\ C_6H_4(OH)\cdot CO_2H.$$

B. Von den Phenolen zu den Phenolcarbonsäuren durch Einführung der Carboxylgruppe. Man kann hierfür z. B. die SANDMEYER'sche Reaction benutzen, z. B.:

$$C_6H_5\cdot OH \longrightarrow C_6H_4(NO_2)\cdot OH \longrightarrow C_6H_4(NH_2)\cdot OH \longrightarrow$$
$$C_6H_4(N_2\cdot Cl)\cdot OH \longrightarrow C_6H_4(CN)\cdot OH \longrightarrow C_6H_4(CO_2H)\cdot OH.$$

Die Aluminiumchloridreactionen (vgl. S. 531) sind auf die Phenole selbst nicht direct anwendbar, weil die Reactionsfähigkeit der freien Hydroxylgruppe stört; dagegen können die Alkyläther der Phenole mit ihrer Hülfe sehr glatt in Phenoläthercarbonsäuren verwandelt werden[1], z. B.

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + Cl \cdot CO \cdot NH_2 = NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 + HCl .$$

Von ganz besonderer Wichtigkeit aber ist die Möglichkeit, Carboxylgruppen durch Einwirkung der Kohlensäure selbst direct in die Phenole einführen zu können. Es gelingt dies, wie Kolbe[2] fand, in äusserst glatter Reaction durch Erhitzen der trockenen Alkaliphenolate im Kohlensäurestrom:

$$2 C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)(CO_2Na) + C_6H_5 \cdot OH .$$

Später zeigte R. Schmitt[3], dass die Reaction in zwei Phasen zerlegt werden kann; leitet man nämlich bei gewöhnlicher Temperatur trockene Kohlensäure über trockenes Natriumphenolat, so entsteht phenylkohlensaures Natrium $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$, welches sich beim Erhitzen unter Druck auf 120—130° in o-oxybenzoësaures Natrium $C_6H_4(CO_2Na) \cdot OH$ umlagert (vgl. S. 364). Die Kolbe'sche Synthese — in der ursprünglichen Form oder in der nach Schmitt modificirten Form — führt bei Anwendung der Natriumphenolate zu Ortho-Oxysäuren und dient zur technischen Herstellung der Salicylsäure und einiger anderer Ortho-Oxysäuren. Wendet man Kaliumphenolate an, so gelingt mit ihrer Hülfe zuweilen auch die Gewinnung von Para-Oxysäuren (vgl. S. 635—636). Dagegen ist der Eintritt der Carboxylgruppe in Meta-Stellung zur Hydroxylgruppe niemals beobachtet. Ein Beispiel der Einführung mehrerer Carboxylgruppen s. S. 660.

Noch leichter erfolgt der Eintritt der Carboxylgruppe in mehrwerthige Phenole. Senhofer und Brunner[4] zeigten, dass hier Erhitzen der Phenole mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat oder anderen Alkalihydrocarbonaten ausreicht, z. B.:

$$C_6H_4(OH)_2 + NH_4 \cdot O \cdot CO \cdot OH = C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 + H_2O .$$

Bei Phenolen, welche zwei Hydroxylgruppen in Meta-Stellung enthalten, genügt schon Erwärmung im offenen Gefäss[5], während sonst Erhitzen unter Druck auf 120—140° nothwendig ist (vgl. S. 414).

---

[1] Leuckart u. Schmidt, Ber. **18**, 2339 (1885). — Gattermann u. Hess, Ann. **244**, 61 (1888). — Gattermann, Ber. **32**, 1120 (1899).

[2] Kolbe u. Lautemann, Ann. **113**, 126 (1859); **115**, 201 (1860). — Kolbe, J. pr. [2] **10**, 95 (1874). — Hartmann, J. pr. [2] **16**, 36 (1877). — Vgl. auch Oddo u. Manuelli, Chem. Centralbl. **1901 II**, 1156; **1902 I**, 312.

[3] J. pr. [2] **31**, 397 (1885). — Vgl. auch Hentschel, J. pr. [2] **27**, 39 (1883).

[4] Sitzungsber. d. Wiener k. Acad. d. Wissenschaften II. Abth. **80**, 504 (1879). Monatsh. **1**, 236, 468 (1880); **2**, 448, 458 (1881).

[5] v. Kostanecki, Ber. **18**, 3202 (1885).

Die REIMER-TIEMANN'sche Reaction (vgl. S. 516) kann für die Gewinnung von Oxysäuren benutzt werden[1], wenn man statt des Chloroforms Tetrachlorkohlenstoff anwendet, z. B.:

$$C_6H_5\cdot OK + CCl_4 + 5KOH = C_6H_4(OK)(CO_2K) + 4KCl + 3H_2O\,;$$

sie führt vorwiegend zur Bildung von Para-Oxysäuren.

C. Von Phenolen mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten zu Phenolcarbonsäuren durch Umwandlung der Seitenketten. Hier ist zunächst an die Oxydation von Homologen des Phenols zu Phenolcarbonsäuren (vgl. S. 366), welche früher häufig durch Schmelzen mit überschüssigem Kali[2], heute besser durch Behandlung der Schwefelsäure- oder Phosphorsäure-Ester mit alkalischer Permanganatlösung ausgeführt wird, zu erinnern. Ferner gehören hierher die Anwendung der PERKIN'schen Reaction auf die Oxyaldehyde, z. B.:

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CO_2Na = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2Na + H_2O\,,$$

und andere ähnliche Reactionen.

Die Phenolcarbonsäuren sind farblose, meist gut krystallisirende Körper. Mit Wasserdämpfen sind nur die Ortho-Oxysäuren flüchtig.

Ihre Basicität ist durch die Anzahl der Carboxylgruppen bestimmt. Doch betheiligen sich, wie von vorn herein zu erwarten ist, auch die Phenolhydroxylgruppen an der Salzbildung, sobald die Säuren nicht mit kohlensauren, sondern mit kaustischen Alkalien gesättigt werden; die so entstehenden, alkalisch reagirenden Salze, wie $C_6H_4(ONa)\cdot CO_2Na$, bezeichnet man zuweilen als basische Salze im Gegensatz zu den neutral reagirenden Salzen wie $C_6H_4(OH)\cdot CO_2Na$, welche nur die Carboxylwasserstoffatome durch Metall vertreten enthalten.

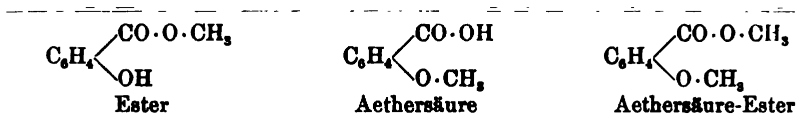
In sehr auffälliger Weise beeinflusst die Phenolhydroxylgruppe den Aciditätsgrad der Säuren[3]. Die folgende Zusammenstellung von Dissociationsconstanten:

Benzoësäure	K = 0·00600
Ortho-Oxybenzoësäure	K = 0·102
Meta- „	K = 0·00867
Para- „	K = 0·00286
2·6-Dioxybenzoësäure	K = 5·0

zeigt, dass die Hydroxylgruppe in der Ortho-Stellung eine ganz enorm verstärkende, in der Meta-Stellung nur eine wenig verstärkende, in der Para-Stellung aber eine schwächende Wirkung ausübt.

Analoge Verhältnisse wie bei der Salzbildung walten natürlich bei der Ester- bezw. Aether-Bildung ob; man hat drei Klassen:

[1] REIMER u. TIEMANN, Ber. 9, 1285 (1876). — HASSE, Ber. 10, 2185 (1877).
[2] Vgl. z. B. O. JACOBSEN, Ber. 11, 374, 578 (1878).
[3] OSTWALD, J. pr. [2] 32, 344 (1885). Ztschr. f. physik. Chem. 3, 247 (1889). — KORAL, J. pr. [2] 34, 109 (1886).



$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O\cdot CH_3}_{OH}$ Ester — $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot OH}_{O\cdot CH_3}$ Aethersäure — $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O\cdot CH_3}_{O\cdot CH_3}$ Aethersäure-Ester

zu unterscheiden. Die in der Carboxylgruppe gebundenen Alkylreste werden durch Verseifung mit Alkalien leicht abgespalten, die in der Phenolhydroxylgruppe gebundenen dagegen widerstehen diesem Verseifungs-Agens. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass manche Ortho-Oxycarbonsäuren bei der Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure in der Kälte weit langsamer esterificirt werden[1], als einfach orthosubstituirte Carbonsäuren, welche an Stelle der Hydroxylgruppe einen anderen Ortho-Substituenten enthalten.

Gegenüber dem Verhalten der einfachen Carbonsäuren, welche unter der Einwirkung des Phosphorpentachlorids in ihre Chloride übergehen, wird die entsprechende Reaction[2] bei den Phenolcarbonsäuren durch die Reactionsfähigkeit der Phenolhydroxylgruppe complicirt. Das bei der Chloridbildung entstehende Phosphoroxychlorid wirkt nämlich sogleich auf die Phenolhydroxylgruppe ein, so dass ein Ester des Orthophosphorsäure-Dichlorids entsteht, z. B.:

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot OH}_{OH} + PCl_5 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot Cl}_{OH} + HCl + POCl_3,$$

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot Cl}_{OH} + POCl_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot Cl}_{O\cdot POCl_2} + HCl.$$

Eine interessante Ausnahme von dieser Regel bilden diejenigen Ortho-Oxysäuren, bei denen auch die zweite Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe substituirt ist:

CO_2H / —OH ; / —X

sie liefern die normalen Carbonsäurechloride $C_6H_3(COCl)(OH)\cdot X$. Vermuthlich ist hier die Reactionsfähigkeit der Hydroxylgruppe durch die gleichen Ursachen verringert, welche die Esterificirung der diorthosubstituirten Carbonsäuren erschweren (vgl. S. 542 ff.).

Einige Reactionen[3] werden in augenfälliger Weise durch die gegenseitige Stellung von Hydroxylgruppe und Carboxylgruppe be-

[1] V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 1581 (1894). — V. Meyer, Ber. **28**, 188, 1256 (1895). — Vgl. auch Herzig, Ber. **28**, 2119 (1895). — Petersen, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 404 (1895).

[2] Anschütz, Ann. **228**, 308 (1885); **239**, 314, 333 (1887). Ber. **30**, 221 (1897).

[3] Ausser den im Folgenden gegebenen Citaten vgl. auch: Jeanrenaud, Ber. **22**, 1275 (1889). — Wehmer, Cöthener Chem. Ztg. **21**, 73 (1897). — Noelting, Ber. **30**, 2589 (1897). — Fritsch, Ann. **296**, 344 (1897).

einflusst. Als charakteristisch für Ortho-Oxysäuren ist zunächst die intensive violette oder blaue Farbenreaction hervorzuheben, welche sie in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit Eisenchlorid liefern.

Beim Erhitzen der Phenolcarbonsäuren für sich oder in Gegenwart von aromatischen Basen oder mit conc. Salzsäure zeigt sich[1], dass die Meta-Säuren ihre Carboxylgruppe sehr fest gebunden enthalten, während die Ortho- und Para-Säuren verhältnissmässig leicht Kohlensäure abspalten und in Phenole übergehen. Mit dieser grösseren Beständigkeit bei höheren Hitzegraden hängt wohl die den Meta-Säuren eigenthümliche Reaction[2] zusammen, beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure schön rothe oder gelbbraune Färbungen zu liefern. Diese Färbungen beruhen nämlich auf der Bildung von Oxyanthrachinonen, z. B.:

$$2\,C_6H_4\left\langle{CO_2H \atop OH}\right. = 2\,H_2O + OH\cdot C_6H_3\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_3\cdot OH,$$

einem Vorgang, welcher nicht mehr eintreten kann, wenn schon unterhalb der für ihn nöthigen Temperatur die Carboxylgruppen abgespalten sind.

Eine weitere Verschiedenheit zwischen Ortho- und Meta-Oxysäuren hat sich bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung[3] herausgestellt. Während die Meta-Säuren mit besonderer Leichtigkeit unter Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen in Oxyhexamethylencarbonsäuren übergehen:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & & C\cdot CO_2H \\ | & & \| \\ CH & & CH \\ & C & \\ & | & \\ & OH & \end{array} + 6H = \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH\cdot CO_2H \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH(OH) & \end{array},$$

liefern die Ortho-Säuren zweibasische Säuren der Pimelinsäurereihe. Diese sehr merkwürdige Reaction ist wahrscheinlich durch die Annahme zu erklären, dass durch Umlagerung der zunächst entstehenden Tetrahydrosäure eine 1·3-Ketonsäure entsteht, welche dann hydrolytisch (analog der Säurespaltung des Acetessigesters) gespalten wird:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & & C\cdot CO_2H \\ | & & \| \\ CH & & C\cdot OH \\ & CH & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & C\cdot CO_2H \\ | & & \| \\ CH_2 & & C\cdot OH \\ & CH_2 & \end{array}$$

[1] Vgl.: Graebe, Ann. **139**, 143 (1866). — Limpricht, Ber. **22**, 2907 (1889). — Graebe u. Eichengrün, Ann. **269**, 325 (1892). — Cazeneuve, Bull. [3] **15**, 75 (1896). — Vaubel, J. pr. [2] **53**, 556 (1896).

[2] C. Liebermann u. v. Kostanecki, Ber. **18**, 2142 (1885).

[3] Einhorn, Ann. **286**, 257 (1895); **291**, 297 (1896); **295**, 173 (1897).

$$\longrightarrow \quad \begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH\cdot CO_2H \\ CH_2 & & CO \\ & CH_2 & \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2\cdot CO_2H \\ CH_2 & & CO\cdot OH \\ & CH_2 & \end{matrix} .$$

Für die Ortho-Oxysäuren kann zur Erklärung einiger Eigenthümlichkeiten — auch in den physikalischen Eigenschaften — die Möglichkeit in Betracht gezogen werden[1], dass sie als Ketonsäuren des Dihydrobenzols aufzufassen sind, die Salicylsäure z. B. den Formeln:

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH & & CO \\ \Vert & & | \\ CH & & C\cdot CO_2H \\ & CH & \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} & CH & \\ CH & & CO \\ | & & | \\ CH & & CH\cdot CO_2H \\ & CH & \end{matrix}$$

entsprechen könnte.

Man könnte ferner die Frage aufwerfen, ob bei bestimmter Stellung durch innere Wasserabspaltung zwischen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe die Phenolcarbonsäuren analog den aliphatischen Oxysäuren in Lactone übergehen können. Eine Lactonbildung der Phenolcarbonsäuren ist niemals beobachtet worden, wenn die Carboxylgruppe direct im Benzolkern haftet. Wohl aber entstehen γ- und δ-Lactone aus solchen Ortho-Oxysäuren, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette in geeigneter Stellung enthalten, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix} -CH_2 \\ -O \end{matrix}\!\!>CO, \quad C_6H_4\begin{matrix} -CH_2-CH \\ -O\text{——}CO \end{matrix}, \quad C_6H_4\begin{matrix} -CH=CH \\ -O\text{——}CO \end{matrix}.$$

Ueber Bildung von lactidähnlichen Anhydriden vgl. S. 631 „Disalicylid“.

I. Monoxyderivate der einbasischen Kerncarbonsäuren.

Die denkbar einfachste Ortho-Phenolcarbonsäure — die **Orthooxybenzoësäure** $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ oder **Salicylsäure**:

$$C_6H_4\begin{matrix} -CO_2H \\ -OH \end{matrix}$$

— ist zugleich das am leichtesten zugängliche und am ausführlichsten untersuchte Glied der ganzen Gruppe. Sie wurde 1838 von Piria[2] entdeckt, welcher sie durch Einwirkung von Kali auf Salicylaldehyd (S. 518) erhielt und ihr daher den auch heute noch allgemein gebräuchlichen Namen „Salicylsäure“ gab. Kolbe und Lautemann[3] erkannten sie als

---

[1] Vgl. J. Traube, Ber. 31, 1566 (1898).

[2] Ann. 30, 165 (1839). [3] Ann. 115, 157 (1860).

Oxysäure. Als freie Säure findet sie sich[1] in der Senegawurzel. Ihr Methylester bildet, wie CAHOURS 1843 feststellte, den wesentlichen Bestandtheil des Gaultheriaöles[2] (Wintergrünöl); auch in vielen anderen ätherischen Oelen[3] ist er enthalten; in den Pflanzentheilen, aus welchen er gewonnen werden kann, findet er sich höchstwahrscheinlich in Form eines Glucosids, das durch ein gleichzeitig vorkommendes Ferment (Gaultherase, Betulase) gespalten wird[4]. Auch an Harzalkohole gebunden, ist die Salicylsäure in Pflanzenprodukten gefunden[5].

Das Gaultheriaöl war in früheren Zeiten der Ausgangspunkt für die Darstellung der Salicylsäure im Laboratorium. Seit 1874 aber wird Salicylsäure industriell hergestellt[6]. Diese von KOLBE hervorgerufene, heute in zahlreichen Betriebsstätten ausgeführte Fabrikation gründet sich auf die S. 623 besprochene Umwandlung des Natriumphenolats durch Kohlensäure. In einigen Fabriken benutzt man das ursprüngliche KOLBE'sche Verfahren, welches den Gegenstand eines der ersten (1877) und demzufolge schon seit mehreren Jahren (1893) abgelaufenen deutschen Reichspatente bildete; bei diesem Verfahren (Darstellung im Laboratorium vgl. S. 629) wird der Gleichung:

$$2C_6H_5\cdot O\cdot Na + CO_2 = C_6H_4(ONa)\cdot CO_2Na + C_6H_5\cdot OH$$

zufolge nur die Hälfte des angewendeten Phenols in Salicylsäure verwandelt, die zweite Hälfte zurückgewonnen (vgl. S. 636). In anderen Fabriken arbeitet man nach dem SCHMITT'schen Verfahren:

$$C_6H_5\cdot ONa \longrightarrow C_6H_5\cdot O\cdot CO_2Na \longrightarrow C_6H_4(OH)\cdot CO_2Na\,,$$

welches die Nutzbarmachung der gesammten angewendeten Phenolmenge in einer Operation gestattet. Nach einem neueren Verfahren von MARASSE umgeht man die Herstellung des trockenen Natriumphenolats[7], indem man ein inniges Gemenge von Phenol und überschüssiger Potasche mit Kohlensäure im geschlossenen Gefäss erhitzt. Schwierig ist namentlich

---

[1] SCHNEEGANS, Chem. Centralbl. **1896** I, 117. Vgl. auch: LÖWIG u. WEIDMANN, Pogg. **46**, 83 (1839).

[2] CAHOURS, Ann. **48**, 60 (1843). — KÖHLER, Ber. **12**, 246 (1879).

[3] BROUGHTON, Jb. **1876**, 588. — ROMBURGH, Rec. trav. chim. **13**, 421, 425 (1894). — BOURQUELOT, Compt. rend. **119**, 802 (1894). — SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1898**, S. 53; October **1899**, S. 51; April **1900**, S. 47. — Vgl. auch KREMERS u. JAMES, Chem. Centralbl. **1898** I, 991. — SCHIMMEL & Co., Pharm. Centralhalle **36**, 626 (1895).

[4] BOURQUELOT, Compt. rend. **122**, 1002 (1896). — BEIJERINCK, Chem. Centralbl. **1899** II, 259.

[5] Vgl. TSCHIRCH u. LUX, Arch. f. Pharm. **233**, 572 (1895).

[6] Die Patentliteratur vgl. in FRIEDLÄNDER's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation (Berlin) I, S. 227—234; III, 821. — Vgl. ferner: Actiengesellsch. f. Anilinfabr. D. R.-Pat. Nr. 76441; Ber. **27 Ref.**, 954 (1894). — MARASSE, D. R.-Pat. Nr. 78708; Ber. **28 Ref.**, 309 (1895).

[7] Vgl. übrigens auch DRECHSEL, Ztschr. Chem. **1865**, 580.

die Herstellung eines vollkommen farblosen Präparats aus der röthlich gefärbten Rohsäure[1].

Darstellung von Salicylsäure im Laboratorium (Beispiel der Kolbe'schen Reaction). Man versetzt eine Lösung von 12·5 g reinem Aetznatron in 20 ccm Wasser unter Umrühren allmählich mit 30 g krystallisirtem Phenol, vertreibt darauf unter fortdauerndem Umrühren in einer Nickelschale durch Erhitzen den grössten Theil des Wassers und setzt unter zeitweisem Zerdrücken der trockener werdenden Masse das Erhitzen vorsichtig fort, bis die Masse pulverisirbar geworden ist. Dann pulvert man fein, erhitzt weiter bis zur staubigen Trockenheit und füllt unter Vermeidung von Feuchtigkeitsanziehung in eine tubulirte Retorte, welche im Oelbade erhitzt wird. Wenn die Temperatur von 110° erreicht ist, beginnt man trockene Kohlensäure überzuleiten, hält 1 Stunde bei 110° und lässt dann den Kohlensäurestrom, indem man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umrührt, 4 Stunden unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 190°, schliesslich noch 1—2 Stunden bei 200° wirken, wobei allmählich Phenol abdestillirt. Nach dem Erkalten schüttet man das in der Retorte befindliche Pulver (basisch salicylsaures Natrium) in Wasser und fällt die rohe Salicylsäure durch Salzsäure aus.

Von sonstigen Bildungsweisen der Salicylsäure seien nur diejenigen erwähnt, welche sie in glatter Weise mit anderen Ortho-Diderivaten des Benzols verknüpfen: sie entsteht aus o-Kresol durch Oxydation[2], aus o-Amidobenzoësäure durch die Diazoreaction[3], aus o-Brombenzoësäure durch Erhitzen mit wässerigem Alkali[4] auf 170°.

Salicylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in monoklinen Prismen. Sie schmeckt schwach zusammenziehend, schmilzt[5] bei 159°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, im Vacuum des Kathodenlichts[6] rasch und völlig unzersetzt bei 75—76°. Sie löst sich[7] in ca. 1000 Th. Wasser von 0°, ca. 500 Th. von 23° und ca. 13 Th. von 100°, sehr leicht in Alkohol, leicht auch in Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Bei raschem Destilliren[8] zerfällt Salicylsäure theilweise in Phenol und Kohlensäure; erhitzt man längere Zeit auf 200—220°, so geht die Säure grösstentheils in Salol (vgl. S. 631—632) über[9], indem sich das durch

---

[1] Vorschläge hierzu vgl.: Rautert, Ber. 8, 537 (1875). — P. W. Hofmann, D. R.-Pat. Nr. 65131; Ber. 26 Ref., 70 (1893).

[2] Heymann u. Königs, Ber. 19, 706 (1886).

[3] Gerland, Ann. 86, 147 (1853).

[4] Heidenreich u. V. Meyer, Ber. 25, 2189 (1892).

[5] Hübner, Ann. 162, 74 (1872). — Reissert, Ber. 23, 2244 (1890).

[6] Krafft u. Weiland, Ber. 29, 2241 (1896).

[7] Kolbe u. Lautemann, Ann. 115, 194 (1860). — Ost, J. pr. [2] 17, 232 (1878). — Bourgoïn, Bull. 29, 247 (1878); 31, 53 (1879). — Alexejew, J. pr. [2] 25, 518 (1882). Bose u. Toussaint, Jb. 1875, 571. — Vulpius, Jb. 1878, 758. — Walker u. Wood, Journ. Soc. 73, 619 (1898).

[8] Klepl, J. pr. [2] 28, 217 (1883).

[9] Graebe u. Eichengrün, Ann. 269, 323 (1892). — Ernert, D. R.-Pat. Nr. 62276; Ber. 25 Ref., 526 (1892).

Kohlensäureabspaltung entstehende Phenol mit noch unveränderter Säure verestert:

$$2\,C_6H_4(OH)\cdot CO_2H = C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5 + CO_2 + H_2O;$$

einer weiteren Zersetzung des Salols ist es zuzuschreiben, dass sich beim Destilliren der Salicylsäure auch Xanthon bildet (vgl. S. 632).

Zum Nachweis[1] der Salicylsäure eignet sich die äusserst empfindliche violette Farbenreaction, welche sie in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid giebt (vgl. S. 626); diese Reaction kann aber durch Gegenwart freier Säuren verhindert werden.

Die für die Praxis wichtigste Eigenschaft der Salicylsäure ist ihre stark antiseptische, fäulniss- und gährungswidrige Wirkung[2], welche übrigens ihren Stellungsisomeren — m- und p-Oxybenzoësäure — nicht zukommt. Dieser Eigenschaft wegen wird Salicylsäure für Verbandwässer und Verbandstoffe, als Zusatz zu Zahnpulvern, als conservirendes Mittel beim Einmachen der Früchte und für ähnliche Zwecke verwendet. In der Pharmacie werden ferner einige Salze und Derivate (vgl. unten) der Salicylsäure gebraucht (vgl. auch Salipyrin im 3. Buch). Für die innere Darreichung als Mittel gegen Neuralgieen und Gelenkrheumatismus eignet sich namentlich das Natriumsalz.

Salicylsäure findet aber auch für die Farbentechnik als Componente zur Gewinnung von Azofarbstoffen, welche den Vortheil besitzen auf Beizen zu ziehen, nicht unerhebliche Verwendung[3]. So werden z. B. die Combinationen von diazotirtem m- und p-Nitranilin mit Salicylsäure unter der Bezeichnung „Alizaringelb" viel gebraucht. Auch Amidosalicylsäure ($CO_2H:1$, $OH:2$, $NH_2:5$) — durch Nitriren und Reduciren aus Salicylsäure hergestellt — wird auf Azofarbstoffe verarbeitet; so wird das „Diamantschwarz" durch Combination von diazotirter Amidosalicylsäure mit α-Naphtylamin, nochmalige Diazotirung des so gewonnenen

[1] Vgl.: Pagliani, Ber. **12**, 385 (1879). — Yvon, Ztschr. f. analyt. Chem. **18**, 617 (1879). — Weigert, ebenda **19**, 45 (1880). — Blas u. Aubry, ebenda **19**, 105 (1880). — Portele, ebenda **20**, 462 (1881). — Girard, ebenda **22**, 277 (1883). — Rémont, ebenda **23**, 253 (1884). — Malenfent, ebenda **24**, 284 (1885). — Röse, ebenda **25**, 591 (1886). — Curtmann, ebenda **26**, 641 (1887). — Spica, Gazz. chim. **25** I, 207 (1892). — Hantzsch u. Singer, Ber. **30**, 318 (1897). — Hefelmann, Chem. Centralbl. **1897** II, 229.

Anwendung der Salicylsäure-Eisenreaction für Acidimetrie: s. Wolff, Ann. ch. [7] **21**, 419 (1900).

Ueber quantitative Bestimmung: vgl. Rémont, Ztschr. f. analyt. Chem. **23**, 253 (1884). — Fajans, ebenda **33**, 89 (1894). — Elion, Rec. trav. chim. **7**, 211 (1888). — Messinger u. Vortmann, Ber. **23**, 2755 (1890). — Barthe, Bull. [3] **11**, 516 (1894). — Freyer, Cöthener Chem. Ztg. **20**, 820 (1896). — Messinger, J. pr. [2] **61**, 237 (1900).

[2] Kolbe, J. pr. [2] **10**, 107 (1874); **11**, 9 (1874). — Wehmer, Cöthener Chem. Ztg. **21**, 73 (1897).

[3] Vgl. Friedländer's Fortschr. d. Theerfarbenfabrikation (Berlin) II, S. 323—329 III, 638—644, 652—659. — Vgl. ferner Nietzki, Chem. Ind. **1895**, 79.

Amidoazokörpers und Combination mit 1.4-Naphtolsulfosäure oder anderen Naphtolsulfosäuren erhalten.

Von den Salzen der Salicylsäure[1] (Salicylaten) werden das neutrale Natriumsalz $C_6H_4(OH)\cdot CO_2Na$ — sehr leicht lösliche Blättchen — und Lithiumsalz $C_6H_4(OH)CO_2Li + {}^1/_2 H_2O$ — gleichfalls leicht löslich — und das basische Wismuthsalz (weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag) als Arzneimittel verwendet; vgl. auch Bd. I, S. 1087: Diuretin.

Einige Derivate der Salicylsäure sind in der Tabelle No. 64 auf S. 633 zusammengestellt.

Anhydride der Salicylsäure[2] entstehen z. B. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure in Toluol- oder Xylol-Lösung. Man erhält ein Gemenge von zwei Substanzen, welche sich durch Chloroform trennen lassen. Die im Chloroform lösliche Substanz — das **Salicylid** (Tetrasalicylid) — besitzt, wie die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Phenollösung zeigt, die Molecularformel $\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO- \\ \diagdown O- \end{matrix}\right)_4$; es schmilzt bei 260—261°, wird von kochendem Wasser nicht angegriffen, von concentrirter kochender Sodalösung langsam in Salicylsäure verwandelt und erst durch mehrstündiges Erhitzen mit Methylalkohol auf 290—340° völlig in Salicylsäuremethylester übergeführt. Aus Chloroformlösung scheidet es sich in prächtigen oktaëdrischen Krystallen mit Krystallchloroform ab; dieses „Salicylid-Chloroform" $(C_7H_4O_2)_4 + 2CHCl_3$, welches das Chloroform leicht wieder abgiebt, ist als Hülfsmittel zur technischen Chloroformreinigung vorgeschlagen. — Das in Chloroform unlösliche Anhydrid — das **Polysalicylid** $(C_7H_4O_2)_x$ — krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol oder Phenol in Nädelchen, schmilzt bei 322—325° und verhält sich gegen kochendes Wasser und Sodalösung wie das Tetrasalicylid. — Ein einfacheres Anhydrid — **Disalicylid**:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\cdot CO \diagdown \\ \diagdown CO\cdot O \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

— wird durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Bd. I, S. 1039) auf Salicylsäure in Pyridinlösung erhalten; es bildet Nadeln, schmilzt bei 200—201°, destillirt unzersetzt und wird von kalter verdünnter Sodalösung und Natronlauge bei nicht zu langer Berührung nicht angegriffen.

Von den Estern der Salicylsäure (vgl. die Tabelle) ist der Methylester seines natürlichen Vorkommens wegen schon S. 628 erwähnt.

Wichtig ist ferner der Phenylester $C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$ — gewöhnlich **Salol** genannt —, welcher als Arzneimittel — für Mundwässer, als Mittel gegen Rheumatismus sowie als Darmdesinficiens — vielfach gebraucht wird. Seine Bildung durch

[1] Vgl.: Cahours, Ann. **52**, 335 (1884). — Piria, Jb. **1855**, 485. — Milone, Gazz. chim. **15**, 219 (1885). — Lajoux u. Grandval, Compt. rend. **117**, 44 (1893) — Adam, Bull. [3] **11**, 204 (1894). — B. Fischer u. Grützner, Arch. f. Pharm. **231**, 680 (1893). — Athenstaedt D. R.-Pat. Nr. 78903; Ber. **28 Ref.**, 362 (1895). — Merck, D. R.-Pat. Nr. 84987; Chem. Centralbl. **1896 I**, 678. — Romijn, Chem. Centralbl. **1896 I**, 1062. — Thibault, Chem. Centralbl. **1901 I**, 413.

[2] Schiff, Ann. **163**, 220 (1872). — Goldschmiedt, Monatsh. **4**, 121 (1883). — Anschütz, Ann. **273**, 73, 94 (1893). — Anschütz u. Schroeter, ebenda 97. — Actiengesellsch. f. Anilinfabr. D. R.-Pat. Nr. 68960, 69708; Ber. **26 Ref.**, 651, 912 (1893). — Einhorn u. Pfeiffer, Ber. **34**, 2951 (1901).

Erhitzen der Salicylsäure für sich ist schon S. 629—630 erläutert; man gewinnt ihn ferner durch Erhitzen von Salicylsäure mit Phenol (frei oder als Natriumsalze) in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, Phosgen oder anderen Condensationsmitteln. Durch mehrstündiges Kochen für sich erleidet das Salol eine Zersetzung, bei welcher Kohlensäure, Phenol und reichlich Xanthon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_4$ entsteht. Das Natriumsalz des Salols lagert sich in der Hitze zum Natriumsalz der Phenyläthersalicylsäure um:

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O\cdot C_6H_5}_{O\cdot Na} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO\cdot ONa}_{O\cdot C_6H_5},$$

welche durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure schon in der Kälte fast quantitativ unter Wasserabspaltung in Xanthon übergeht.

Auch der Acetolester der Salicylsäure[1] $C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (F. 71°) — Salacetol genannt, aus Natriumsalicylat und Chloraceton (Bd. I, S. 868) erhältlich — ist, wie auch noch mehrere andere Salicylsäurederivate[2], als Arzneimittel vorgeschlagen. Vielfach verwendet wird neuerdings an Stelle der Salicylsäure selbst die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure erhältliche Acetylsalicylsäure[3] (Aspirin) $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH$ (Nädelchen vom Schmelzpunkt 135°) — eine Substanz, welche den Magen unzersetzt passiren, erst im Darm eine allmähliche Zerlegung erleiden und daher gewisse unangenehme Nebenwirkungen der Salicylsäure (Reizerscheinungen, Ohrensausen) nicht hervorrufen soll.

Thiosalicylsäure[4] $C_6H_4(SH)\cdot CO_2H$, welche die Hydroxylgruppe der Salicylsäure durch die Sulfhydrylgruppe vertreten enthält, kann einerseits durch Reduction von o-Sulfobenzoësäurechlorid (S. 583 Anm.), andererseits aus Anthranilsäure (S. 575) durch Ueberführung in o-Diazobenzoësäure und Umwandlungen der letzteren gewonnen werden.

Citate zu der Tabelle Nr. 64 auf S. 633. [1] Vgl. die Citate auf S. 627—631. — [2] GERHARDT, Ann. **45**, 21 (1843); **87**, 159 (1853). — [3] DELALANDE, Ann. **45**, 336 (1843). — [4] VOGT u. HENNINGER, Ann. **165**, 369 (1873). — [5] ETTLING, Ann. **53**, 77 (1845). — [6] SMITH, Am. chem. Journ. **2**, 338 (1880). — [7] GOLDSCHMIEDT u. HERZIG, Monatsh. **3**, 133 (1882). — [8] OST, J. pr. [2] **11**, 24 (1874). — [9] HENTSCHEL, J. pr. [2] **27**, 41 (1882). — [10] R. SCHMITT, J. pr. [2] **31**, 407 (1885). — [11] WILM u. WISCHIN, Ztschr. Chem. **1868**, 6. — [12] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 247 (1889). — [13] GRAEBE, Ann. **139**, 1341 (1866). — [14] KRAUT, Ann. **150**, 1 (1868). — [15] VELDEN, J. pr. [2] **15**, 151 (1877). — [16] CARSWELL, Chem. News **68**, 195 (1894). — [17] WOLKOW, Ztschr. Chem. **1870**, 326. — [18] M. SCHREDER, Ann. **221**, 38 (1883). — [19] REIMER u. TIEMANN, Ber. **9**, 1285 (1876). — [20] WEITH, Ber. **9**, 342 (1876). — [21] BIRNBAUM u. REINHERZ, Ber. **15**, 458 (1882). — [22] BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 1257 (1879). — [23] HASSE, Ber. **10**, 2186 (1877). — [24] VOGT, Ber. **2**, 284 (1869). — [25] MESSINGER u. VORTMANN, Ber. **22**, 2321 (1889). — [26] RUSSANOW, Ber. **25**, 3300 (1892). — [27] SCHUNCK u. MARCH-

[1] Vgl. FRITSCH, D. R.-Pat. Nr. 70054, Ber. **26 Ref.**, 914 (1893).

[2] Vgl. z. B.: GALLINEK u. COURANT, D. R.-Pat. Nr. 94097; Chem. Centralbl. **1898 I**, 227. — LIMBACH, D. R.-Pat. Nr. 93110; Chem. Centralbl. **1897 II**, [illegible]. — KOLLO, Cöthener Chem. Ztg. Rep. **1895**, S. 80.

[3] Vgl. WOHLGEMUTH, Chem. Centralbl. **1899 I**, 1294.

[4] DELISLE, Ber. **22**, 2206 (1889). — JONES, Am. chem. Journ. **16**, 366 (1894). — GRAEBE, D. R.-Pat. Nr. 69073; FRIEDLÄNDER III, S. 903. — Chem. Fabr. BINDSCHEDLER, D. R.-Pat. Nr. 80713; Ber. **28 Ref.**, 583 (1895). — LIST u. STEIN, Ber. **31**, 1666 (1898). — HENDERSON, Am. chem. Journ. **21**, 208 (1899). — GATTERMANN, Ber. **32**, 1149 (1899).

Tabelle Nr. 64.

Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
$C_6H_4(OH)\cdot CO_2H$	Salicylsäure [1—28.35.37.89.94]	+159°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$	Salicylsäure-Methylester [30—33.41.95.96.97]	−8·3°	224°	1·197 (0°)
$C_6H_4(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	„ -Aethylester [32.33.37.39.42.45]	+1·3°	231·5°	—
$C_6H_4(OH)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$	„ -Phenylester [39.46—52.90.99.100]	42°	172—173° (12 mm)	—
$C_6H_4(OH)\cdot CN$	„ -Nitril [36.53—59.101]	98°	195° (180 mm)	—
$C_6H_4(OH)\cdot CONH_2$	„ -Amid [54.55.59.60.38.92.98.93]	138—139°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CONH\cdot C_6H_5$	„ -Anilid [61—64]	134°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CSNH_2$	„ -Thioamid [55]	117—118°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CO_2NH_2$	Salicyl-Hydroxamsäure [65.95]	171°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CN_2H_3O$	Salicenyl-Amidoxim [55.58]	98—99°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CON_2H_3$	Salicylsäure-Hydrazid [91]	145°	—	—
$C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot N_3$	„ -Azid [91]	27°	—	—
	Homosalicylsäuren (vgl. S. 638).		Stellung der Substituenten:	
$C_7H_6(OH)\cdot CO_2H$	Ortho-Homosalicylsäure [66—74]	163—164°	$CH_3 : OH : CO_2H$	= 1 : 2 : 3
„	Meta- „ [66—69.71.74—77]	177°	„	= 1 : 3 : 4
„	Para- „ [66—69.71.72.78—85]	151°	„	= 1 : 4 : 3
„	β-Meta- „ [86]	168°	„	= 1 : 3 : 2

LEWSKI, Ann. **278**, 348 (1894). — [28] BONDZYŃSKI, Chem. Centralbl. **1896 II**, 1039. — [29] ROSENBERG, D. R.-Pat. Nr. 94284; Chem. Centralbl. **1898 I**, 229. — [30] Vgl. die Citate sub Nr. 2, 3 und 4 auf S. 628. — [31] KOPP, Ann. **94**, 301 (1855). — [32] SCHREINER, Ann. **197**, 17 (1879). — [33] CAHOURS, Ann. ch. [3] **10**, 327 (1844). — [34] COUPER, Ann. **109**, 369 (1859). — [35] KEKULÉ, Ann. **117**, 145 (1860). — [36] AUWERS u. ORTON, Ztschr. f. physik. Chem. **21**, 349, 350, 354 (1896). — [37] E. FISCHER u. SPEIER, Ber. **28**, 3254 (1895). — [38] v. SCHNEIDER, Ztschr. f. physik. Chem. **22**, 233 (1897). — [39] CAHOURS, Ann. **74**, 314 (1850). — [40] KAHLBAUM, Siedetemperatur u. Druck, S. 84. — [41] DELFFS, Jb. **1854**, 26. — [42] BALY, Ann. **70**, 269 (1848). — [43] GÖTTIG, Ber. **9**, 1473 (1876). — [44] FREER, Am. chem. Journ. **14**, 407 (1892). J. pr. [2] **47**, 236 (1892). — [45] v. SCHNEIDER, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 155 (1896). — [46] SEIFERT, J. pr. [2] 31. 472 (1885). — [47] GRAEBE u. EICHENGRÜN, Ann. **269**, 324 (1892). — [48] ANSCHÜTZ, Ann. **273**, 83 (1893). — [49] GRAEBE, Ber. **21**, 502 (1888). — [50] KNEBEL, J. pr. [2] **42**, 158 (1890). — [51] Die Patentliteratur vgl. in FRIEDLÄNDER's Fortschritten d. Theerfarbenfabrikation (Berlin) I, S. 237—240; II, 134—139; III, 830—834. — [52] HERZFELD, D. R.-Pat. Nr. 87670; Chem. Centralbl. **1896 II**, 911. — [53] GRIMAUX, Bull. 13, 25 (1870). — [54] LIMPRICHT, Ann. **98**, 256 (1856). — [55] SPILKER, Ber. **22**, 2767 (1889). — [56] TIEMANN, Ber. **20**, 3082 (1887). — [57] V. MEYER, Ber. **20**, 3289 (1887); **26**, 1252, 1254 (1893). — [58] J. A. MILLER, Ber. **22**, 2796 (1889). — [59] BECKMANN, Ber. **26**, 2622 (1893). — [60] CLAISEN u. STOCK, Ber. **24**, 138 (1891). — [61] KUPFERBERG, J. pr. [2] 16, 442 (1877). — [62] KAY, Ber. **26**, 2848 (1893). — [63] WANSTRAT, Ber. **6**, 336 (1873). — [64] PICTET u. HUBERT, Ber. **29**, 1189 (1896). — [65] JEANRENAUD, Ber. **22**, 1273 (1889). — [66] B. FISCHER u. GRÜTZNER, Arch. f. Pharm. **232**, 460 (1894). — [67] IHLE, J. pr. [2] **14** 454 (1876). — [68] SCHALL, Ber. **12**, 816, (1879). — [69] TIEMANN u. SCHOTTEN, Ber. **11**, 775 (1878). — [70] SCHÖPFF, Ber. **25**, 3645 (1892). — [71] ANSCHÜTZ, Ann. **273**, 88 (1893). — [72] O. JACOBSEN, Ber. **11**, 902 (1878); **14**, 2354 (1881). — [73] KEKULÉ Ber. **7**, 1007 (1874). — [74] ENGELHARDT u. LATSCHINOW, Ztschr. Chem. **1869**, 623. — [75] O. JACOBSEN, Ber. **11**, 570 (1878). — [76] NIEMENTOWSKI u. ROZAŃSKI, Ber. **21**, 1998 (1888). — [77] O. WEBER, Ber. **25**, 1743 (1892). — [78] KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. **115**, 203 (1860). — [79] O. JACOBSEN, Ann. **195**, 283 (1878). — [80] PANAOTOVIĆ, J. pr. [2] **33**, 64 (1885). — [81] SCHIFF, Ann. **245**, 42 (1887). — [82] O. JACOBSEN, Ber. **11**, 375 (1878). — [83] ENGELHARDT u. LATSCHINOW, Ztschr. Chem. **1869**, 712. — [84] VOGT, Ber. **2**, 284 (1869). — [85] CHAMBRIER, Ber. **26**, 1692 (1893). — [86] O. JACOBSEN, Ber. 16, 1962 (1883). — [87] BIÁLOBRZESKI u. NENCKI, Ber. **30**, 1776 (1897). — [88] CAHOURS, Ann. **48**, 64 (1843). — [89] R. RICHTER, J. pr. [2] **28**, 273 (1883). — [90] KAUSCHKE, J. pr. [2] **51**, 210 (1895). — [91] CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, J. pr. [2] **52** 239 (1895). — [92] MAC COY, Am. chem. Journ. **21**, 116 (1899). — [93] VAN DAM, Rec. trav. chim. **18**, 410 (1899). — [94] H. MEYER, Monatsh. **22**, 430 (1901). — [95] TINGLE, Am. chem. Journ. **24**, 56 (1900). — [96] TINGLE, Am. chem. Journ. **24**, 280 (1900); **25**, 151 (1901). — [97] LANDER, Journ. Soc. **77**, 745 (1900). — [98] REID, Am. chem. Journ. **21**, 290 (1899). — [99] MICHAELIS u. KERKHOF, Ber. **31**, 2172 (1898). — [100] G. COHN, J. pr. [2] **61**, 544 (1900). — [101] AUWERS u. WALKER, Ber. **31**, 3037 (1898).

Meta-Oxybenzoësäure[1] entsteht aus m-Amidobenzoësäure durch die Diazoreaction und wird am besten aus m-Sulfobenzoësäure (vgl. S. 573)

[1] GERLAND, Ann. **91**, 189 (1854). — G. FISCHER, Ann. **127**, 147 (1863). — GRAEBE, Ann. **139**, 145 (1866). — BARTH, Ann. **148**, 31 (1868); **154**, 361 (1870). — DEMBEY, Ann. **148**, 222 (1868). — REMSEN, Ztschr. Chem. **1871**, 81, 200. Ann. 178, 279 (1875). — OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. **8**, 889 (1875). — KUPFERBERG, J. pr. [2] **16**, 433 (1877). — OST, J. pr. [2] **17**, 232 (1878). — v. D. VELDEN, J. pr. [2] 15, 165 (1877). — SCHUNCK u. RÖMER, Ber. **11**, 1176 (1878). — FITTICA, Ber. **12**, 120 (1879). — BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 1257 (1879). Monatsh. **3**, 802 (1880). —

durch Kalischmelze gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser krystallwasserfrei in blumenkohlartig gruppirten Blättchen, schmilzt bei 200·8° und bleibt beim Erhitzen auf 200—220° grösstentheils unverändert (vgl. S. 626). Sie löst sich in ca. 100 Th. Wasser von 24° und schmeckt süss; mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Von der o- und p-Oxybenzoësäure unterscheidet sie sich auch dadurch, dass sie in saurer Lösung durch Natriumamalgam zu Oxybenzylalkohol reducirt werden kann (vgl. S. 468).

Para-Oxybenzoësäure[1] kann aus verschiedenen Para-Diderivaten des Benzols gewonnen werden, so aus p-Amidobenzoësäure durch die Diazoreaction, aus p-Sulfobenzoësäure durch Kalischmelze, aus p-Kresol durch Oxydation. Sie bildet sich ferner häufig beim Schmelzen von Harzen mit Kali. Man stellt sie am besten dar, indem man trockenes Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 170—210° erhitzt.

$$2C_6H_5 \cdot OK + CO_2 = C_6H_4(OK)(CO_2K) + C_6H_5 \cdot OH.$$

Dieser Process unterscheidet sich von dem Kolbe'schen Verfahren zur Salicylsäurebereitung (S. 623, 628—629) nur durch die Anwendung des Kaliumphenolats an Stelle des Natriumphenolats und bietet daher ein lehrreiches Beispiel dafür, dass die beiden sonst so ähnlichen Alkalien unter Umständen wesentlich verschiedene Wirkungen ausüben können.

Goldschmiedt u. Herzig, Monatsh. **3**, 134 (1880). — Klepl, J. pr. [2] **27**, 159 (1883). — Richter, J. pr. [2] **28**, 304 (1883). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 247 (1889). — Messinger u. Vortmann, Ber. **22**, 2321 (1889). — Limpricht, Ber. **22**, 2907 (1889). — Graebe u. Eichengrün, Ann. **269**, 325 (1892). — Offermann, Ann. **280**, 5 (1894). — V. Meyer u. Lühn, Ber. **28**, 2797 (1895). — Curtius, Struve u. Radenhausen, J. pr. [2] **52**, 234 (1895). — Fritsch, Ann. **296**, 344 (1897). — Walker u. Wood, Journ. Soc. **73**, 621 (1898). — H. Meyer, Monatsh. **22**, 430 (1901). — Tingle, Am. chem. Journ. **25**, 154 (1901).

[1] Saytzew, Ann. **127**, 129 (1863). — G. Fischer, Ann. **127**, 145 (1863). — Malin, Ann. **136**, 117 (1865). — Barth, Hlasiwetz, Ann. **134**, 274 ff. (1865); **139**, 78, 88 (1866). — Graebe, Ann. **139**, 145 (1866). — Barth, Ann. **136**, 112 (1865); **152**, 96 (1869); **154**, 358 (1870); **164**, 138 (1872). Ztschr. Chem. **1866**, 645. — Remsen, Ann. **178**, 275 (1875). Ztschr. Chem. **1871**, 81, 199. — Kolbe, J. pr. [2] **10**, 98 (1874). — Reimer u. Tiemann, Ber. **9**, 1285 (1876). — Hasse, Ber. **10**, 2186 (1877). — Hartmann, J. pr. [2] **16**, 35 (1877). — Kupferberg, J. pr. [2] **13**, 103 (1876); **16**, 425 (1877). — Ost, J. pr. [2] **11**, 24 (1874); **17**, 232 (1878). — v. d. Velden, J. pr. [2] **15**, 162 (1877). — Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1257 (1879). Monatsh. **3**, 802 (1882). — Goldschmiedt u. Herzig, Monatsh. **3**, 132 (1882). — Goldschmiedt, Monatsh. **4**, 127 (1883). — Klepl, J. pr. [2] **28**, 193 (1883). — R. Richter, ebenda, 304. — Engel, Ann. ch. [6] **8**, 573 (1886). — Heymann u. Königs, Ber. **19**, 705 (1886). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 247 (1889). — Messinger u. Vortmann, Ber. **22**, 232 (1889). — Limpricht, ebenda, 2907. — Graebe u. Eichengrün, Ann. **269**, 325 (1892). — Schunck u. Marchlewski, Ann. **278**, 348 (1894). — Offermann, Ann. **280**, 18 (1894). — Curtius, Struve u. Radenhausen, J. pr. [2] **52**, 236 (1895). — Walker u. Wood, Journ. Soc. **73**, 622 (1898)

Lässt man die Kohlensäureeinwirkung bei niederer Temperatur (130—150°) stattfinden, so bildet sich übrigens auch aus Kaliumphenolat Salicylsäure und nicht p-Oxybenzoësäure. Für das Verständniss des Processes sind die Beobachtungen wichtig, welche man über das Verhalten der neutralen Alkalisalze der o- und p-Oxybenzoësäure beim Erhitzen gemacht hat; diese Salze wandeln sich nämlich in der Hitze stets im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_4(OH)(CO_2Me) = C_6H_4(OMe)(CO_2Me) + C_6H_5\cdot OH + CO_2$$

unter theilweisem Zerfall in Phenol und Kohlensäure in die basischen Salze um. Während nun aber das Natriumsalicylat selbst bei 300° eine Umlagerung zu p-Oxybenzoat nicht erfährt, erleidet das Kaliumsalicylat (und ebenso das Rubidiumsalicylat) gleichzeitig mit jener Zersetzung schon bei 210—220° völlige Umlagerung zum Salz der p-Oxybenzoësäure; umgekehrt entsteht aus neutralem Natrium-p-Oxybenzoat bei 290° in reichlicher Menge basisches Natriumsalicylat. Man darf daher wohl annehmen, dass bei dem Kolbe'schen Verfahren sich in jedem Falle aus dem Alkaliphenolat über die Zwischenstufe des phenylkohlensauren Alkalis (vgl. S. 364, 623) zunächst neutrales Alkalisalicylat bildet, welches bei höherer Temperatur in basisches Salz übergeht und hierbei im Falle des Kaliumsalzes zur Para-Verbindung umgelagert wird, während beim Natriumsalz die Ortho-Stellung erhalten bleibt. In Bezug auf die Umlagerung von p-oxybenzoësaurem Natrium zu salicylsaurem Natrium ist die Thatsache interessant, dass bei raschem Ueberleiten von Wasserstoff während des Erhitzens Salicylsäure nicht entsteht; man kann daraus schliessen, dass die bei der Entstehung des basischen Salzes frei werdende Kohlensäure bei dem Umlagerungsprocess eine Rolle spielt (vielleicht durch intermediäre Bildung von Phenoldicarbonsäure).

Paraoxybenzoësäure krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in monoklinen Prismen, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 210°; bei längerem Erhitzen auf 200—220° wird sie grösstentheils in Phenol und Kohlensäure gespalten. Sie löst sich in ca. 200 Th. Wasser von 21°, sehr wenig in Chloroform (Unterschied von Salicylsäure), schmeckt sauer und giebt mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag (vgl. S. 626).

Vielfach untersucht ist die in der Hydroxylgruppe methylirte p-Oxybenzoësäure — die **Anissäure**[1] $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (p-Methoxybenzoë-

[1] Cahours, Ann. **41**, 65 (1842). — Persoz, Ann. **44**, 311 (1842). — Laurent, Ann. **44**, 313 (1842). — Hempel, Ann. **59**, 104 (1846). — Erdmann, Jb. **1857**, 488. — Engelhardt, Ann. **108**, 240 (1858). — Saytzew, Ann. **127**, 129 (1863). — Barth, Ztschr. Chem. **1866**, 650. — Graebe, Ann. **139**, 146 (1866). — Ladenburg u. Fitz, Ann. **141**, 241 (1866). — Körner, Ztschr. Chem. **1868**, 326. — Rossel, Ann. **151**, 44 (1869). — H. Salkowski, Ber. **7**, 1012 (1874). — Oppenheim u. Pfaff, Ber. **8**.

säure, p-Anisolcarbonsäure), welche durch Oxydation des Anethols (S. 432—433) bezw. der anetholhaltigen ätherischen Oele entsteht und dadurch sehr leicht zugänglich wird, auch mehrfach synthetisch gewonnen ist. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 184° (corr.) und siedet unzersetzt bei 275—280°; K = 0·0032 (vgl. dazu S. 624).

Unter den Derivaten der **Amidooxybenzoësäuren** haben in den letzten Jahren einige Verbindungen als schmerzstillende Mittel Anwendung in der Medicin gefunden[1]. Unter den Bezeichnungen „Orthoform" und „Orthoform neu" werden die Methylester der p-Amido-m-Oxybenzoësäure und der m-Amido-p-Oxybenzoësäure

NH_2, OH—, $CO_2 \cdot CH_3$

Orthoform (Schmelzpunkt 121°)

OH, NH_2—, $CO_2 \cdot CH_3$

Orthoform neu (dimorph; Schmelzpunkt 110—111° bezw. 142°)

verwendet; sie haben sich besonders zur Bekämpfung des Schmerzes bei Verbrennungen und Verätzungen eingeführt. Für subcutane Injectionen — z. B. zur schmerzlosen Extraction der Zähne ist das Nirvanin — die Diäthylglykokollverbindung des m-Amido-o′-Oxybenzoësäuremethylesters:

$—NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, OH—, $CO_2 \cdot CH_3$

— empfohlen worden.

Die Methyloxybenzoësäuren $C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ werden **Oxytoluylsäuren** oder **Kresotinsäuren** genannt. Unter ihnen kann es, wie leicht ersichtlich, vier Methylderivate der Salicylsäure, vier der m-Oxybenzoësäure und zwei der p-Oxybenzoësäure geben. Diese Säuren sind sämmtlich bekannt.

---

890 (1875). — Goldschmiedt u. Herzig, Monatsh. **3**, 127 (1882). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **32**, 429 (1885). — Borrella, Gazz. chim. **15**, 303 (1885). — Gattermann, Ann. **244**, 63 (1887). — Griess, Ber. **21**, 979 (1888). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 266 (1889). — Remsen u. Graham, Am. chem. Journ. **11**, 327 (1889). — Gattermann u. Rossolymo, Ber. **23**, 1197 (1890). — Tust u. Gattermann, Ber. **25**, 3528 (1892). — Schunck u. Marchlewski, Ann. **278**, 348 (1894). — Haller, Compt. rend. **121**, 190 (1895).

[1] Vgl.: Einhorn u. Heintz, Chem. Centralbl. **1897 II**, 672. — Einhorn, Ann. **301**, 26, 154 (1900). D. R.-Pat. Nr. 97333, 97334, 97335. Chem. Centralbl. **1898 II**, 525. — Bayer & Co., D. R.-Pat. Nr. 111932. Chem. Centralbl. **1900 II**, 650. — Jacob, Chem. Centralbl. **1900 II**, 878.

Die vier Methylderivate der Salicylsäure:

Ortho-Homosalicylsëure	Meta-Homosalicylsäure	Para-Homosalicylsäure	β-Meta-Homosalicylsäure
$C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3)$	CH_3—$C_6H_3(CO_2H)(OH)$	CH_3—$C_6H_3(CO_2H)(OH)$	$C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(OH)$

bezeichnet man als **Homosalicylsäuren**; sie sind in der Tabelle Nr. 64 auf S. 633 zusammengestellt. Die drei ersten können aus den drei isomeren Kresolen durch die KOLBE'sche Reaction (S. 623) gewonnen werden. Eine Umlagerung in die Para-Oxysäuren durch Erhitzen ihrer Kaliumsalze — analog der Umlagerung von Kaliumsalicylat (S. 636) — konnte nicht bewirkt werden.

Kresotinsäuren werden in der Farbentechnik als Componenten für Azofarbstoffe verwendet.

Unter den Homologen der m-Oxybenzoësäure ist namentlich die **symmetrische Oxytoluylsäure**[1] (1 : 3 : 5) — Schmelzpunkt 210° — von Interesse, da sie synthetisch aus aliphatischen Verbindungen herstellbar ist. Zersetzt man nämlich die Natriumverbindung des Acetbrenztraubensäureesters (Bd. I, S. 978) allmählich mit Wasser, so erhält man eine Säure $C_{12}H_{16}O_8$:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2O$$

$$= CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO\cdot OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH,$$

welche beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser Oxalsäure und symmetrische Oxytoluylsäure liefert:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO\cdot OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 = C_6H_2(OH)(CH_3)(CO\cdot OH) + H_2O + OH\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$$

Andererseits kann man von dieser Oxytoluylsäure aus durch Einwirkung von con-

[1] JACOBSEN, Ber. 14, 2357 (1881). — v. KOSTANECKI u. NIEMENTOWSKI, Ber. 18, 255 (1885). — CLAISEN, Ber. 22, 3271 (1889). — C. LIEBERMANN u. VOSWINKEL, Ber. 30, 1731 (1897).

centrirter Schwefelsäure in glatter Reaction (vgl. S. 626) Dimethyldioxyanthrachinon gewinnen:

$$2(OH)(CH_3)C_6H_3\cdot CO_2H = (OH)(CH_3)C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(CH_3)(OH) + 2H_2O,$$

durch ihre Vermittelung mithin aus einfachen aliphatischen Verbindungen (Aceton und Oxalester) ein dreikerniges Ringsystem aufbauen. Endlich erlangt die symmetrische Oxytoluylsäure dadurch Wichtigkeit, dass sie zu den Abbauprodukten des Cochenillefarbstoffes gehört; die bei der Oxydation dieses Farbstoffes mit Kaliumpersulfat entstehende „Cochenillesäure" $C_{10}H_8O_7$ (vgl. S. 660) geht durch 2—3 stündiges Erhitzen mit Wasser auf 200—210° unter Kohlensäureabspaltung in die symmetrische Oxytoluylsäure über:

CH₃ / CO₂H— —H / CO₂H— —OH / CO₂H   —2 CO₂ =   CH₃ / H— —H / CO₂H— —OH / H .

Durch Kochen von Cochenille mit Salpetersäure aber erhält man direct Trinitrooxytoluylsäure[1] $C_6(NO_2)_3(OH)(CH_3)(CO_2H)$ (Nitrococcussäure), welche auch aus der symmetrischen Oxytoluylsäure durch Nitrirung entsteht und beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wie beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd sich in Kohlensäure und Trinitro-m-Kresol spaltet.

II. Polyoxyderivate der einbasischen Kerncarbonsäuren.

Die **Dioxybenzoësäuren** $C_6H_3(OH)_2\cdot CO_2H$ kann man sich entweder von der Benzoësäure durch Einführung zweier Hydroxylgruppen oder von den drei isomeren Dioxybenzolen durch Einführung einer Carboxylgruppe ableiten. Man erkennt im letzteren Falle leicht, dass sich vom Brenzkatechin zwei isomere, vom Resorcin drei isomere, vom Hydrochinon dagegen nur eine Dioxybenzoësäure ableitet; im ganzen giebt es also sechs Isomere, welche sämmtlich bekannt und in der Tabelle Nr. 65 auf S. 640 zusammengestellt sind.

Citate zu der Tabelle Nr. 65 auf S. 640: [1] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 248 (1889). — [2] Miller, Ann. **220**, 116, 117, 124, 126 (1882). — [3] Barth, Ann. **142**, 246 (1866); **154**, 364 (1870). — [4] Hlasiwetz, Grabowski, Ann. **139** 96 (1866). — [5] Hesse, Ann. **112**, 52 (1859); **122**, 221 (1862). — [6] Fittig u. Macalpine, Ann. **168**, 99 (1873). — [7] Nölting u. Bourcart, Bull. **37** 395 (1882). — [8] Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1258 (1879). — [9] Demole, Ber. **7**, 1439 (1874). — [10] Offermann, Ann. **280**, 18 (1894). — [11] Barth u. v. Schmidt, Ber. **12**, 1264 (1879). — [12] Matsmoto, Ber. **11**, 122 (1878). — [13] Schiff, Ber. **15**, 2588 (1882). — [14] v. Lippmann, Ber. **26**, 3061 (1893). — [15] Vgl. ferner die Citate auf S. 641—642. — [16] Ascher, Ann. **161**, 11 (1871). — [17] Fahlberg, Am. chem. Journ. **2**, 196 (1880). — [18] Benedikt u. Hazura, Monatsh. **5**, 170 (1884). — [19] Tiemann u. Parrisius, Ber. **13**, 2358 (1880). — [20] Senhofer

[1] Warren de la Rue, Ann. **64**, 23 (1848). — C. Liebermann u. van Dorp, Ann. **163**, 100 (1872). — v. Kostanecki u. Niementowski, Ber. **18**, 250 (1885).

Tabelle Nr. 65.

Rationelle Bezeichnung	Gebräuchlicher Name	Formel	Schmelzpunkt	Dissociationsconstante	Färbung mit Eisenchlorid
1) *2.3-Dioxybenzencarbonsäure (1)* .	Brenzkatechin-o-Carbonsäure [1.3] .	CO_2H, OH, OH	204°	0·114	Rein blau, auf Sodazusatz violettroth.
2) *3.4-Dioxybenzencarbonsäure (1)* .	Protokatechusäure [1—15.42.44] . . .	CO_2H, OH, OH	199°	0·0033	Grün, auf Sodazusatz roth.
3) *2.4-Dioxybenzencarbonsäure (1)* .	β-Resorcylsäure [1.8 16—26.42] . . .	CO_2H, OH, OH	213° (bei raschem Erhitzen)	0·0515	Rein roth.
4) *3.5-Dioxybenzencarbonsäure (1)* .	α-Resorcylsäure [1.8.27—30.42] . . .	CO_2H, OH, OH	225—227°	0·0091	Keine Färbung.
5) *2.6-Dioxybenzencarbonsäure (1)* .	2.6-Dioxybenzoësäure [1.20] . . .	CO_2H, OH, OH	148—267°	5·0	Violett mit verd. $FeCl_3$, rein blau mit conc. $FeCl_3$.
6) *2.5-Dioxybenzencarbonsäure (1)* .	Gentisinsäure [1.2.9.31—41.43] . . . (Hydrochinoncarbonsäure)	CO_2H, OH, OH	200°	0·108	Blau, auf Sodazusatz roth.

u. BRUNNER, Sitzungsberichte der Wiener Akademie II. Abth. **80**, 504 (1879). — [21] BISTRZYCKI u. v. KOSTANECKI, Ber. **18**, 1984 (1885). — [22] GREGOR, Monatsh. **16**, 881 (1895); **17**, 225 (1896). — [23] A. G. PERKIN, Journ. Soc. **67**, 990 (1895). — [24] BABLICH u. A. G. PERKIN, Journ. Soc. **69**, 793 (1896). — [25] v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. **28**, 2308 (1895). — [26] KAHL, Ber. **31**, 150 (1898). — [27] BARTH u. SENHOFER, Ann. **159**, 222 (1871); **164**, 109 (1872). — [28] BÖTTINGER, Ber. **8**, 374 (1875). — [29] ZINCKE u. FUCHS, Ber. **25**, 2680 (1892). — [30] HOPFGARTNER, Monatsh. **14**, 685 (1893). — [31] LAUTEMANN, Ann. **120**, 311 (1861). — [32] LIECHTI, Ann. Suppl. **4**, 144 (1870). — [33] GOLDBERG, J. pr. [2] **19**, 371 (1879). — [34] HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. **175**, 66 (1875); **180**, 347 (1875). — [35] SENHOFER u. SARLAY, Monatsh. **2**, 448 (1881). — [36] v. RAKOWSKI u. LEPPERT, Ber. **8**, 788 (1875). — [37] TIEMANN u. M. MÜLLER, Ber. **14**, 1985 (1881). — [38] NEF, Ber. **18**, 3499 (1885). — [39] v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Monatsh. **16**, 919 (1895). — [40] LIKHATSCHEFF, Ztschr. f. physiol. Chem. **21**, 422 (1895). — [41] THIELE u. MEISENHEIMER, Ber. **33**, 676 (1900). — [42] H. MEYER, Monatsh. **22**, 431 (1901). — [43] Chem. Fabrik SCHERING, D. R.-Pat. Nr. 81297. FRIEDLÄNDER IV, 127. — [44] IMBERT, Bull. [3] **23**, 832 (1900).

Alle diese Säuren sind synthetisch gewinnbar. So entsteht beim Erhitzen von Brenzkatechin mit Ammoniumcarbonat und Wasser (vgl. S. 623) die Protokatechusäure (Nr. 2) neben geringen Mengen der Brenzkatechin-o-Carbonsäure (Nr. 1); aus Resorcin entsteht durch die gleiche Reaction β-Resorcylsäure (Nr. 3) neben 2.6-Dioxybenzoësäure (Nr. 5), aus Hydrochinon die Gentisinsäure (Nr. 6). Die α-Resorcylsäure (Nr. 4) endlich gewinnt man, indem man aus Benzoësäure durch Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd 3.5-Disulfobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)_2$ bereitet und letztere mit Kali schmilzt. Andererseits ist man Dioxybenzoësäuren häufig beim Abbau von Naturprodukten begegnet. So hat man β-Resorcylsäure aus Umbelliferon (s. S. 678) und aus dem Gerbstoff Morin durch Schmelzen mit Kali, Hydrochinoncarbonsäure aus dem Enzianwurzelbestandtheil Gentisin erhalten und letztere Säure daher Gentisinsäure genannnt.

Wegen ihrer Beziehungen zu zahlreichen Naturprodukten ist weitaus die wichtigste dieser Säuren die **Protokatechusäure.** Sie ist namentlich sehr häufig durch Schmelzen mit Kali aus vegetabilischen Produkten erhalten worden[1], so aus Katechin, Maclurin und vielen Harzen; neben ihr treten als Abbauprodukte oft p-Oxybenzoësäure und Phloroglucin auf. Frei kommt sie in den Früchten von Illicium religiosum vor[2]. Zur Darstellung[3] schmilzt man ostindisches Kino mit Aetznatron. Protokatechusäure krystallisirt in flachen Nadeln und Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei, löst sich bei 14° in 53—55, bei 75—80° in 3·5—3·7 Th. Wasser[4], ist in kochendem Benzol fast

[1] STRECKER, Ann. **118**, 281 (1860). — KRAUT u. DELDEN, Ann. **128**, 293 (1863). — HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. **127**, 357 (1863). — BARTH u. HLASIWETZ, Ann. **130**, 346 (1864); **134**, 277 (1865); **139**, 78, 90 (1866). — MALIN, Ann. **134**, 118 (1865). — BECKETT u. WRIGHT, Jb. **1876**, 808. — HERZIG, Monatsh. **12**, 182 (1891). — A. G. PERKIN, Journ. Soc. **69**, 801 (1896).

[2] EYKMAN, Rec. trav. chim. **4**, 47 (1885). [3] STENHOUSE, Ann. **177**, 188 (1875).

[4] TIEMANN u. NAGAI, Ber. **10**, 211 (1877).

unlöslich und giebt in wässeriger Lösung mit Bleiacetat einen weissen, flockigen Niederschlag.

Die Ueberführbarkeit in Protokatechusäure wurde und wird noch heute häufig bei Untersuchungen über die Constitution von Naturprodukten zu Constitutionsschlüssen benutzt (vgl. z. B. S. 523). Daher ist es wichtig, sich zu vergewissern, dass die Formel der Protokatechusäure selbst mit genügender Sicherheit festgestellt ist. Es ergiebt sich zweifellos durch die schon erwähnte Bildung der Säure aus Brenzkatechin wie durch ihre bei der Destillation eintretende Spaltung in Brenzkatechin und Kohlensäure, dass die beiden Hydroxylgruppen benachbart sind. Da ferner die Säure aus verschiedenen Derivaten der Para-Oxybenzoësäure (Sulfoanissäure, Bromanissäure, Jod- und Sulfo-p-Oxybenzoësäure) durch die Kalischmelze entsteht[1], so muss eine Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in Para-Stellung stehen. Diesen beiden Forderungen aber genügt nur die Formel der 3.4-Dioxybenzoësäure, welche noch dadurch bestätigt wird, dass auch aus Meta-Oxybenzoësäure durch Sulfuriren und darauf folgende Kalischmelze Protokatechusäure erhalten wird[2].

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten einer Bromprotokatechusäure, welche durch directe Bromirung erhalten wird, bei der Oxydation[3]; aus der freien Säure entsteht neben Kohlensäure und Oxalsäure eine Dibrom-β-Naphtochinoncarbonsäure durch Zusammentritt zweier Molecüle:

OH, O, CO_2H, OH, OH, OH, CO_2H, Br, Br, CO_2H, O, Br, Br ;

dagegen wird der Methylester in normaler Weise zu dem Brom-o-benzochinon-carbonsäureester:

O, O, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot$, Br

oxydirt (vgl. S. 454).

Die Protokatechusäure gehört zu denjenigen Derivaten des Brenzkatechins, welche in der Para-Stellung zum einen, in der Meta-Stellung zum anderen Hydroxyl eine Kohlenstoffseitenkette enthalten. Dass diese Gruppirung am Benzolkern von der Natur häufig hervorgebracht wird, ist schon bei der Besprechung früherer Körpergruppen mehrfach hervorgetreten (vgl. Eugenol und ähnliche Körper S. 433, Coniferylalkohol

[1] Malin, Ann. 152, 109 (1869). — Barth, Ann. 159, 232 (1871).

[2] Barth, Ann. 148, 38 (1868); 159, 232 (1871). — Vgl. auch Merck, D. R.-Pat. Nr. 71260; Friedländer, III, 849.

[3] Zincke u. Franke, Ann. 293, 120, 175 (1896).

S. 469, Vanillin und Piperonal S. 521). Es ist daher leicht verständlich, dass die Protokatechusäure — als diejenige Verbindung dieser Substituentenstellung, welche die Kohlenstoffseitenkette in der höchsten Oxydationsform enthält, — so oft beim Abbau von Naturstoffen mit Agentien von spaltender und oxydirender Wirkung erhalten wird. Jene Naturprodukte enthalten aber die Hydroxylgruppen meist nicht frei, sondern durch Methyl- oder Methylen-Gruppen ätherificirt (vgl. S. 412). Dementsprechend stehen die Methyl- und Methylen-Aether der Protokatechusäure:

OH—C₆H₃(—O·CH₃)—CO₂H
Vanillinsäure

CH₃·O—C₆H₃(—OH)—CO₂H
Isovanillinsäure

CH₃·O—C₆H₃(—O·CH₃)—CO₂H
Veratrumsäure

O—CH₂—O—C₆H₃—CO₂H
Piperonylsäure

zu den natürlichen Stoffen in näherer Beziehung als die Protokatechusäure selbst. Durch Erhitzen mit Salzsäure bezw. Jodwasserstoffsäure können diese Säuren sämmtlich in Protokatechusäure verwandelt werden.

Vanillinsäure[1,2] (Schmelzpunkt 205—206°, K = 0·00298) wird aus dem zugehörigen Aldehyd — dem Vanillin — nur in sehr schlechter Ausbeute, leicht dagegen aus Coniferin und Aceteugenol durch Oxydation erhalten. Sie riecht schwach nach Vanille und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Isovanillinsäure[2,3] (Schmelzpunkt 250°, K = 0·00318) entsteht aus Acetchavibetol (vgl. S. 434) durch Oxydation, aus Hemipinsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (s. S. 656—657) durch Erhitzen mit Salzsäure, aus Protokatechusäure durch partielle Methylirung, aus Veratrumsäure neben Vanillinsäure durch partielle Entmethylirung beim Erhitzen mit Salzsäure. Sie giebt mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung.

Veratrumsäure[2,4] (Schmelzpunkt 179°, K = 0·00361) wurde im Samen von Sabadilla veratrum entdeckt und erhielt daher ihren Namen. Sie kann aus der

[1] Tiemann, Ber. 8, 511, 1123 (1875); 9, 53 (1876). — Tiemann u. Reimer, Ber. 8, 516 (1875). — Tiemann u. Mendelssohn, Ber. 9, 1278 (1876); 10, 59 (1877). — A. G. Perkin u. Martin, Journ. Soc. 71, 820 (1897).

[2] Ostwald, Ztschr. f. physik Chem. 3, 266 (1889).

[3] Foster u. Matthiessen, Ann. Suppl. 2, 378 (1862). — Beckett u. Wright, Jb. 1876, 810. — Matsmoto, Ber. 11, 125 (1878). — Bertram u. Gildemeister, J. pr. [2] 39, 352 (1882). — Wegscheider, Monatsh. 16, 125 (1895).

[4] Merck, Ann. 29, 188 (1839). — Graebe u. Borgmann, Ann. 158, 282 (1871). — Kölle, Ann. 159, 241 (1871). — Tiemann u. Mendelssohn, Ber. 8, 1138 (1875). — Körner, Ber. 9, 582 (1876). — Tiemann u. Matsmoto, ebenda 937. — Matsmoto, Ber. 11, 123 (1878). — Wright u. Luff, Journ. Soc. 33, 160, 353 (1878). — Herzig, Monatsh. 5, 88 (1884); 12, 187 (1891). — Goldschmiedt, Monatsh. 6, 378 (1885); 7, 493 (1896). — Gattermann, Ann. 244, 71 (1888). — Ciamician u. Silber, Ber. 23,

Protokatechusäure durch Methylirung, aus Veratrol (s. S. 413) vermittelst der Carbaminsäurechloridsynthese (S. 531, 623) erhalten werden und entsteht durch Oxydation aus Methyleugenol (S. 434), sowie aus Papaverin, durch Einwirkung von alkoholischem Kali aus Pseudoaconitin, Quercetinmethyläther etc. Mit Eisenchlorid giebt sie eine Gelbfärbung.

Piperonylsäure[1] (Schmelzpunkt 228°) ist das Oxydationsprodukt des Piperonals (S. 523), Safrols und Isosafrols (S. 485), Cubebins (S. 469) und der Piperinsäure (S. 682) und findet sich in der Paracoto-Rinde. Aus Protokatechusäure kann sie durch Behandlung mit Alkali und Methylenjodid erhalten werden. In Protokatechusäure geht sie über beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit Wasser bezw. verdünnter Salzsäure im Rohr; im letzteren Fall wird daneben Kohlenstoff abgeschieden[2] (vgl. S. 524).

Unter den Dioxyderivaten der Benzoësäurehomologen verdienen einige Säuren als die Muttersubstanzen von Stoffen Interesse, welche in den Flechten sehr verbreitet sind und deren Kenntniss namentlich durch Untersuchungen von Schunck, Stenhouse und von Hesse gefördert worden ist. Es sind dies Säuren, welche durch Kohlensäureabspaltung Orcin (S. 418) oder β-Orcin (Xylorcin, S. 420) liefern und daher als Orcincarbonsäuren bezw. β-Orcincarbonsäure bezeichnet werden können.

Eine Orcincarbonsäure ist die **Orsellinsäure**. Vom Orcin kann eine Dioxy-o-toluylsäure (Formel I) und eine Dioxy-p-toluylsäure (Formel II) abgeleitet werden:

I. Benzolring mit CO_2H (oben), CH_3 und OH (beiderseits benachbart), OH (unten)

II. Benzolring mit CH_3, OH, CO_2H, OH

Von der natürlichen Orsellinsäure verschieden ist nun die synthetisch aus Orcin erhältliche Paraorsellinsäure[3], welche eine ungewöhnlich hohe Dissociationsconstante ($K = 4 \cdot 1$) zeigt und daher wahrscheinlich der Formel II entsprechend beide Hydroxylgruppen benachbart zum Carboxyl enthält (vgl. S. 624 und die Tabelle auf S. 640). Der Orsellin-

---

1165 (1890). — Heinisch, Monatsh. **14**, 455 (1893). — Kühn, Ber. **28**, 811 (1895). — Wegscheider, Monatsh. **16**, 98 ff. (1895). — Moureu, Compt. rend. **122**, 479 (1896). — H. Meyer, Monatsh. **22**, 428 (1901).

[1] Fittig u. Mielck, Ann. **152**, 40 (1869). — Fittig u. Remsen, Ann. **159**, 139 (1871); **168**, 94 (1873). — Hesse u. Jobst, Ann. **199**, 63 (1879). — Eykman, Rec. trav. chim. **4**, 40 (1885). — Poleck, Ber. **19**, 1096 (1886). — Pomeranz, Monatsh. **8**, 468 (1887); **10**, 788 (1889). — Ciamician u. Silber, Ber. **23**, 1160 (1890); **25**, 1127 (1892). — Rupe u. Majewski, Ber. **33**, 3403 (1900).

[2] Vgl. auch Einhorn, Ann. **300**, 140 (1898).

[3] Senhofer u. Brunner, Monatsh. 1, 286 (1880). — Schwarz, Ber. **13**, 1643 (1880). — Bistrzycki u. v. Kostanecki, Ber. **18**, 1986 (1885). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 254 (1889).

säure wäre hiernach die Formel I zu ertheilen; sie könnte rationell als *1-Methyl-3.5-dioxybenzencarbonsäure (2)* bezeichnet werden.

Die Orsellinsäure[1] $C_8H_8O_4$ — krystallwasserhaltige Nadeln, welche sich schon beim Kochen der wässerigen Lösung in Kohlensäure und Orcin spalten, bei 176° unter Zerfall in dieselben Produkte schmelzen und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung liefern, — findet sich in zahlreichen Flechten (namentlich Roccella-, Leconara- und Variolaria-Arten, vgl. S. 419, 420) theils in Form zweier isomerer dimolecularer Anhydride (Diorsellinsäuren) $C_{16}H_{14}O_7 = 2C_8H_8O_4 - H_2O$) — **Lecanorsäure** und **Gyrophorsäure** — theils in Form eines Erythritäthers — des **Erythrins** $C_{20}H_{22}O_{10}$ ($= 2C_8H_8O_4 + C_4H_{10}O_4 - 2H_2O$). Die Lecanorsäure[2] bildet weisse krystallwasserhaltige Nadeln, schmilzt bei 166°, giebt in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung und wird durch Kochen mit Eisessig in Orsellinsäure gespalten, während beim Kochen mit Alkoholen die entsprechenden Ester der Orsellinsäure entstehen. Die Gyrophorsäure[3] — Nadeln vom Schmelzpunkt 200—202° — verhält sich beim Kochen mit Eisessig oder Alkohol, sowie gegen Chlorkalklösung ebenso. Das Erythrin[4] krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 148° und zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Orsellinsäureester und „Pikroerythrin" $C_{12}H_{16}O_7$, welch' letzterer beim Kochen mit Baryt in Erythrit und Orsellinsäure gespalten wird; beide Verbindungen besitzen Säurecharakter. Dieses Verhalten findet in den folgenden Formeln für Erythrin und Pikroerythrin seine einfache Deutung:

$$C_4H_6\begin{cases}(OH)_3\\ O\cdot C_6H_2(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(OH)(CH_3)\cdot CO_2H\end{cases}$$

Erythrin

$$\longrightarrow \quad C_4H_6\begin{cases}(OH)_3\\ O\cdot C_6H_2(OH)(CH_3)\cdot CO_2H\end{cases}$$

Pikroerythrin = Erythritätherorsellinsäure.

---

[1] STENHOUSE, Ann. **68**, 61 (1848). — LAMPARTER, Ann. **134**, 246 (1865). — HESSE, Ann. **117**, 311 (1861); **139**, 35 (1866). J. pr. [2] **57**, 268 (1898). — ZOPF, Ann. **300**, 334 (1898).

[2] SCHUNCK, Ann. **41**, 158 (1842); **54**, 261 (1845). — ROCHLEDER u. HELDT, Ann. **48**, 2 (1843). — STENHOUSE, Ann. **68**, 59 (1848). — HESSE, Ann. **139**, 24 (1866). J. pr. [2] **57**, 264, 411 (1898), **58**, 473, 501 (1898); **62**, 45 (1900); **63**, 540 (1901). — ZOPF, Ann. **306**, 304, 316 (1899); **313**, 332 (1900); **317**, 123 (1901).

[3] STENHOUSE, Ann. **70**, 218 (1849). — HESSE, J. pr. [2] **58**, 475 (1898); **62**, 462 (1900); **63**, 544 (1901). — ZOPF, Ann. **300**, 332 (1898); **313**, 323 (1900); **317**, 129, 141 (1901).

[4] SCHUNCK, Ann. **61**, 64 (1847). — STENHOUSE, Ann. **68**, 72 (1848); **149**, 290 (1869). — HESSE, Ann. **117**, 304 (1861); **139**, 29 (1866). J. pr. [2] **57**, 257, 269 (1898); **62**, 471 (1900). — LAMPARTER, Ann. **134**, 250 (1865).

Als gemischte Anhydride der Orsellinsäure und einer Methylätherorsellinsäure sind wahrscheinlich die **Evernsäure** und **Ramalsäure**[1]

$$C_{17}H_{16}O_7 = (CH_3)(OH)(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$$

aufzufassen. Evernsäure (Schmelzpunkt 168—169°) findet sich in Evernia prunastri und wird in Ramalia pollinaria von Ramalsäure (Schmelzpunkt 179—180°) begleitet. Beide Säuren werden beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Orcin und **Everninsäure** $(CH_3)(OH)(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CO_2H$ (Methylätherorsellinsäure) gespalten, welch' letztere bei der Behandlung mit Jodwasserstoff Orcin liefert.

β-Orcincarbonsäuremethylester[2] $(CH_3)_2(OH)_2C_6H\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Physcianin, Atrarsäure, Ceratophyllin) entsteht durch Spaltung aus den Flechtenstoffen Physcion und Atranorin; er krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 143°, sublimirt unzersetzt und färbt sich in alkoholischer Lösung mit etwas Eisenchlorid blauviolett, mit wenig Chlorkalklösung blutroth; durch Behandlung mit Jodwasserstoff liefert er β-Orcin. — Homolog mit der Evernsäure und Ramalsäure ist die **Rhizonsäure**[3] $C_{19}H_{20}O_7$ (Schmelzpunkt 185°), welche in Rhizocarpon geographicum neben anderen Stoffen vorkommt und durch Baryt in Kohlensäure, β-Orcin und **Rhizoninsäure** $(CH_3)_2(OH)(CH_3\cdot O)C_6H\cdot CO_2H$ (Methyläther-β-Orcincarbonsäure, homolog der Everninsäure) gespalten wird.

Man sollte erwarten, dass diejenigen Dioxysäuren, welche die Hydroxyle in der Para-Stellung enthalten, zu **Chinoncarbonsäuren**[4] oxydirt werden können. Der Versuch ist aber bei der Hydrochinoncarbonsäure nicht gelungen, da diese schon beim Erwärmen mit Eisenchlorid Kohlensäure abspaltet und Chinon liefert. Doch hat man die **Pseudocumochinoncarbonsäure** (Durylsäurechinon)

```
              O
              ‖
      CH3—/       \—CH3
          |         |
      CH3—\       /—CO2H
              ‖
              O
```

— tief goldgelbe Nadeln von deutlichem Chinongeruch, leicht zum entsprechenden Hydrochinon (Dioxydurylsäure) reducirbar — isoliren können.

Unter den Trioxybenzoësäuren $C_6H_2(OH)_3\cdot CO_2H = C_7H_6O_5$ finden wir wiederum eine durch natürliches Vorkommen ausgezeichnete

---

[1] Stenhouse, Ann. **68**, 83 (1848); **155**, 55 (1870). — Hesse, Ann. **117**, 298 (1861). Ber. **30**, 364 (1897). J. pr. [2] **57**, 247 ff. (1898). — Zopf, Ann. **297**, 300 ff. (1898).

[2] Hesse, Ann. **119**, 365 (1861); **284**, 188 (1895). J. pr. [2] **57**, 284, 287, 422 (1898). — Paternò, Gazz. chim. **12**, 257 (1882).

[3] Hesse, Ber. **31**, 664 (1898). J. pr. [2] **58**, 527 (1898).

[4] Nef, Ber. **18**, 3496 (1885). Ann. **237**, 1 (1886). — Ueber Benzochinondioximcarbonsäureester vgl. Jeanrenaud, Ber. **22**, 1283 (1889).

Säure, die **Gallussäure**[1]. Ihr wird die Formel einer *3.4.5-Trioxybenzencarbonsäure (1)*:

CO_2H

OH— —OH

OH

zugeschrieben, weil sie sowohl aus Bromprotokatechusäure wie aus Brom-3-5-dioxybenzoësäure durch Schmelzen mit Kali[2] erhalten werden kann, demnach wahrscheinlich zwei Hydroxyle in der Meta-Stellung und eines in der Para-Stellung zur Carboxylgruppe enthält. Wenn dieser Schluss auch vielleicht nicht ganz zwingend erscheint, weil er sich auf die Kalischmelze (vgl. S. 72, 379) stützt, so ist man doch bei den weiter daraus gezogenen Folgerungen (auch die Stellung der Hydroxyle im Pyrogallol ist daraus abgeleitet) nicht auf Widersprüche gestossen.

Gallussäure ist im Sumach, im chinesischen Thee uud manchen anderen Pflanzen frei vorkommend gefunden[3]. Ihre besondere Wichtigkeit erlangt sie indess durch das natürliche Auftreten und die gewerbliche Bedeutung ihres Anhydrids (bezw. Anhydrid-Glucosids?) — des unten besprochenen Tannins, aus welchem sie leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Schimmeln der wässerigen Lösung dargestellt[4] werden kann; auf diesem Wege wurde sie zuerst von Scheele 1786 gewonnen. Sie krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in glänzenden Nadeln, wird bei 120° wasserfrei und schmilzt[5] oberhalb 220°

[1] Ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen vgl. noch die folgenden Stellen: Pelouze, Ann. **10**, 155 (1834). — Stenhouse, Ann. **177**, 189 (1875). — Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1259 (1879). Monatsh. **3**, 649 (1882). — Young, Ztschr. f. anal. Chem. **23**, 227 (1884). — Will u. Albrecht, Ber. **17**, 2098 (1884). — Will, Ber. **21**, 2022 (1888). — Böttinger, Ann. **257**, 248 (1890); **260**, 337 (1890). Cöthener Chem. Ztg. **20**, 894 (1896). Ber. **26**, 2327 (1893). Chem. Centralbl. **1897 I**, 42. — Guignet, Compt. rend. **113**, 200 (1891). — Biétrix, Bull. [3] **7**, 411, 623 (1892); **9**, 241 (1893); **15**, 783, 904 (1896). — H. Schiff, Ann. **272**, 234 (1892). — Harnack, Ztschr. f. physiol. Chem. **24**, 115 (1898). — Kahl, Ber. **31**, 150 (1898). — Einhorn u. Hollandt, Ann. **301**, 107 (1898). — Causse, Ann. ch. [7] **14**, 560 (1898). — Hamburg, Monatsh. **19**, 593 (1898). — Grippi, Chem. Centralbl. **1899 I**, 454. — Jean, Chem. Centralbl. **1900 I**, 1107. — H. Mayer, Monatsh. **22**, 432 (1901). — Power u. Shedden, Chem. Centralbl. **1901 II**, 585. — Mazzara, Chem. Centralbl. **1901 II**, 1002; **1902 I**, 38.

[2] Barth u. Senhofer, Ber. **8**, 1484 Anm. (1875). Ann. **164**, 118 (1872). — Barth, Ann. **142**, 247 (1866). — Matsmoto, Ber. **11**, 140 (1878).

[3] Vgl.: Stenhouse, Ann. **45**, 9 (1843). — Kawalier, Jb. **1852**, 683. — Simmler, Jb. **1861**, 923. — Hlasiwetz u. Malin, Ztschr. Chem. **1867**, 271. — Grüttner, Arch. f. Pharm. **236**, 293 (1898). — Easterfield u. Aston, Journ. Soc. **79**, 122 (1901).

[4] Wittstein, Jb. **1853**, 435. — Steer, Jb. **1856**, 482. — Tieghem, Ztschr. Chem. **1868**, 222.

[5] Etti, Ber. **11**, 1882 (1878).

unter Zersetzung; sie löst[1] sich in 3 Th. siedendem Wasser, 130 Th. Wasser von 12.5°, 10 Th. abs. Alkohol von 15°, ca. 150 Th. Aether von 15°; Dissociationsconstante[2] K = 0.0040. Bei der trockenen Destillation — auch schon beim Erhitzen mit Anilin[3] auf 120° — zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallol. Gleich dem Pyrogallol (S. 423) wird sie in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff leicht oxydirt und wirkt auf die Lösungen der edlen Metalle und FEHLING'sche Lösung reducirend. Mit Eisenchlorid[4,5] giebt sie je nach der Concentration eine blauschwarze oder mehr grünliche Färbung (bezw. Niederschlag). Mit Jodlösung giebt sie bei Gegenwart von Salzen eine vorübergehende, schön rothe Färbung[6]. Fällt man Gallussäurelösung mit Bleiacetat und setzt Kali zu, so entsteht durch Luftoxydation ein carminrother Niederschlag, der mit der überschüssigen Kalilauge eine himbeerrothe Lösung bildet[7]. Von Leimlösung wird Gallussäure nicht gefällt (Unterschied von Tannin). Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure giebt sie die „Rufigallussäure" — ein Hexaoxyanthrachinon (vgl. S. 626). — Unter den Salzen[8] der Gallussäure ist das basische Wismuthsalz[9] (schwefelgelbes Pulver) hervorzuheben, welches unter dem Namen „Dermatol" als Jodoformersatz seit einigen Jahren vielfache arzneiliche Anwendung findet. Ebenfalls als Antisepticum wird basisch gallussaures Wismuthoxyjodid („Airol") empfohlen[10,11].

Die Gallussäure findet ferner gewerbliche Verwerthung als photographischer Entwickeler, zur Darstellung des Pyrogallols und zur Bereitung mehrerer werthvoller Farbstoffe: des Galloflavins, welches durch Luftoxydation der Gallussäure entsteht[12], des Anthracenbrauns und der Gallocyanine[13] (s. dort).

Dem oben schon erwähnten, natürlich vorkommenden Gallussäureanhydrid (bezw. Gallussäureanhydrid-Glucosid) — **Tannin**[14,15] (Gallus-

[1] BOURGOIN, Bull. 29, 247 (1878). — SENHOFER u. BRUNNER, Monatsh. 1, 480 (1880).
[2] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. 3, 252 (1889).
[3] CAZENEUVE, Compt. rend. 114, 1485 (1892). [4] ETTI, Ber. 11, 1882 (1878).
[5] WACKENRODER, Ann. 31, 78 (1839). — KOCH, Arch. f. Pharm. 233, 64 (1895).
[6] NASSE, Ber. 17, 1166 (1884).
[7] HARNACK, Arch. f. Pharm. 234, 587 (1896). — SPICA, Chem. Centralbl. 1901 II, 1002. [8] Vgl. BÜCHNER, Ann. 53, 187 (1845).
[9] Vgl. B. FISCHER u. GRÜTZNER, Arch. f. Pharm. 231, 685 (1893). — CAUSSE, Compt. rend. 117, 232 (1893).
[10] HAEGLER, Chem. Centralbl. 1896 I, 764. — TORELLI, ebenda, 1898 I, 857.
[11] Ueber fernere Vorschläge für pharmaceutische Gallussäurepräparate vgl.: LANDSHOFF u. MEYER, D. R.-Pat. Nr. 93942; Chem. Centrabl. 1897 II, 1064. — DOEBNER, D. R.-Pat. Nr. 94281; Chem. Centralbl. 1898 I, 229.
[12] BOHN u. GRAEBE, Ber. 20, 2327 (1887).
[13] Vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation I, S. 267—270; II, S. 158, 167—173; III, 360—371.
[14] Zur Geschichte vgl. ROSCOE-SCHORLEMMER's ausführliches Lehrbuch der Chemie Bd. IV, S. 648 ff. (Braunschweig 1886—1889).
[15] Ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen vgl. noch: PELOUZE, Ann.

gerbsäure, Galläpfelgerbsäure) — wurde bis vor kurzem die Formel einer Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$ ($= 2C_7H_6O_5 - H_2O$) zuertheilt; neuere Untersuchungen haben indess gezeigt, dass es ein weit complicirter zusammengesetzter Körper ist[1]. Es findet sich im Sumach und den Galläpfeln, welche durch den Stich der Gallwespen als krankhafte Auswüchse an Eichenblättern erzeugt werden. Namentlich die asiatischen Galläpfel dienen zur Fabrikation des Tannins, bei welcher sie zunächst einer systematischen Auslaugung entweder mit Wasser oder mit Aether-Alkohol — je nach der gewünschten Qualität des zu erhaltenden Tannins — unterworfen werden; die Lauge wird dann in der Regel nach Entfernung von Beimengungen zur Syrupsdicke eingedampft oder mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt und darauf erst concentriert; je nach der mechanischen Verarbeitung während des Trocknens gewinnt man nun das „Schaumtannin“ — eine äusserst leichte, lockere, blätterige, fast weisse Masse — oder das „Krystalltannin“, welches lange, glänzende, goldgelbe Fäden darstellt, oder endlich Körner bezw. Pulver. In ersteren Handelspräparaten hat das Tannin scheinbar krystallinisches Ansehen, aber keineswegs wirkliche Krystallstructur.

Tannin ist eine amorphe Masse, schmeckt stark zusammenziehend, löst sich in ca. 1 Th. Wasser, in ca. 2 Th. 90%igem Alkohol, fast gar nicht in reinem, wasserfreiem Aether[2] und wird aus der wässerigen Lösung durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure sowie gewisse Alkalisalze (z. B. Kochsalz)[3] abgeschieden. Ueber die optische Activität s. S. 650—651. Mit Leimlösung bildet Tanninlösung einen Niederschlag. Mit Jodlösung zeigt Tannin die gleiche Reaction wie Gallussäure (vgl. S. 648). Besonders wichtig ist das Verhalten der Tanninlösung gegen Eisensalze; mit reinen Eisenoxydulsalzen färbt sie sich anfangs nicht, allmählich aber erfolgt durch Luftoxydation Färbung und Bildung eines blauschwarzen Niederschlags; mit Eisenoxydsalzen entsteht sofort ein schwarzblauer Niederschlag von gallusgerbsaurem Eisenoxyd. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Tannins bezw. des Galläpfelextracts zur Herstellung der „Eisengallustinten“[4], welche im Wesentlichen

10, 145 (1884). — Büchner, Ann. **53**, 357 (1845). — Mulder, Jb. **1847/48**, 523. — Löwe, Ztschr. f. anal. Chem. **11**, 365 (1872); **12**, 128 (1873). — Schiff, Ann. **175**, 168 (1874). — Stenhouse, Ann. **177**, 189 (1875). — Guignet, Compt. rend. **113**, **200** (1891). — Spence, Ztschr. f. anal. Chem. **31**, 87 (1892). — Böttinger, Ann. **256**, **341** (1890). Chem. Centralbl. **1897 I**, 42. Cöthener Chem. Ztg. **20**, 984 (1896). — Cazeneuve, Compt. rend. **116**, 698 (1893). — Sicker, Chem. Centralbl. **1896 I**, 208. — Harnack, Arch. f. Pharm. **234**, 537 (1896). Ztschr. f. physiol. Chem. **24**, 118 (1898). — Bauer, Chem. Centralbl. **1897 I**, 285. — Bayer & Co. D. R.-Pat. Nr. 92420. Chem. Centralbl. **1897 II**, 509. — Grüttner, Arch. f. Pharm. **236**, 299 (1898). — Fernbach, Compt. rend. **131**, 1214 (1900). — Pottevin, ebenda 1215.

[1] Walden, Ber. **31**, 3167 (1898).

[2] Vgl. Luboldt, Jb. **1859**, 296.

[3] Strecker, Ann. **90**, 361 (1854).

[4] Vgl. über Tinten Dammer's Handb. d. chem. Technologie Bd. IV, S. 647 (Stuttgart 1898).

eine Lösung von Gerbsäure und Eisenvitriol sind; beim Trocknen der Schriftzüge auf dem Papier tritt durch Oxydation Bildung des schwarzen, dem Papier fest anhaftenden gerbsauren Eisenoxyds ein; zur Verlangsamung der Oxydation während des Aufbewahrens im Tintenfass wird etwas freie Säure (Essigsäure, Salzsäure, Indigosulfosäure), zur Verhinderung des Absetzens des Niederschlags Gummi, zur Conservirung etwas Phenol, zur Ertheilung einer provisorischen Färbung häufig etwas Farbstoff zugesetzt.

Ausser zur Herstellung von Tinten, und von Gallussäure dient das Tannin namentlich der Färberei als Beize für Baumwolle und Seide, ferner der Lederbranche in beschränktem Umfang zum Gerben der thierischen Haut. In der Medicin wird es als adstringirendes Mittel angewendet. Um die adstringirende Wirkung im Magen zu verhüten und erst im Darm hervortreten zu lassen, bereitet man neuerdings Tanninverbindungen, aus denen erst durch alkalische Flüssigkeiten das Tannin wieder abgespalten wird, — die für die Behandlung von Darmkatarrhen viel gebrauchten Arzneimittel Tannigen, Tannalbin und Tannocol. Das Tannigen[1] wird aus Tannin durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid gewonnen und besitzt in seiner Handelsform die Zusammensetzung eines Triacetyltannins (berechnet auf die Formel $C_{14}H_{10}O_9$); das Tannalbin[2] wird durch Fällung von Tannin mit Eiweisslösung und Erhitzen des Niederschlags auf höhere Temperatur erhalten; Tannocol[3] ist eine Verbindung von Tannin mit Leim, die auch zu Injectionen bei Tripper Anwendung findet. Durch Condensation von Tannin mit Formaldehyd gewinnt man das „Tannoform"[4] (Methylenditannin $C_{29}H_{20}O_{18}$), welches gleichfalls als Darmadstringens, vielfach aber auch äusserlich — z. B. als Streupulver gegen übermässige Schweissabsonderung und als Wundstreupulver in der Thierarzneibehandlung — angewendet wird.

Was die Constitution des Tannins betrifft, so charakterisirt es sich als eine Verbindung, deren Molecül hauptsächlich oder ausschliesslich aus anhydridartig verketteten Gallussäure-Resten zusammengesetzt ist, dadurch, dass es durch Behandlung mit verdünnten Säuren leicht unter Bildung von sehr reichlichen Mengen (95 %) Gallussäure gespalten wird. Weitergehende Schlüsse über die Constitution[5] zu ziehen, erscheint zur Zeit nicht angebracht, da es sich neuerdings herausgestellt hat, dass auch die reinsten, bisher untersuchten Tanninpräparate nicht als einheitliche Substanzen gelten können. Dies giebt sich dadurch zu erkennen, dass die optische Activität[6] des käuflichen sogenannten „reinen" Tannins

---

[1] Baeyer & Co., D. R.-Pat. Nr. 78879. Ber. **28 Ref.**, 361 (1895).

[2] Gottlieb, Chem. Centralbl **1896 I**, 1206.

[3] Altschul, Chem. Centralbl. **1900 I**, 1115 (D. R.-Pat. Nr. 108130); **1900 II**, 590.

[4] Merck's Jahresbericht **1895**, 14; **1896**, 150; **1899**, 148. D. R.-Pat. Nr. 88082. Chem. Centralbl. **1896 II**, 1016.

[5] Vgl. Schiff, Gazz. chim. 27 [1], 90 (1897).

[6] Günther, Chem. Centralbl. **1896 I**, 154. — Schiff, Gazz. chim. **25 II**, 437 (1895). — Walden, Ber. **30**, 3151 (1897); **31**, 3167 (1898). — Rosenheim u. Schidro-

einen sehr wechselnden Werth zeigt; aus dem käuflichen Produkt lässt sich als Hauptbestandtheil eine Fraction vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = ca. 75° (in 1 %iger wässeriger Lösung) herausarbeiten. Bei dieser Sachlage kann auch die Frage noch nicht als abgeschlossen gelten, ob der Traubenzucker[1], welchen man bei der Hydrolyse von Tanninpräparaten erhält, der Tanninsubstanz selbst oder einer Beimengung entstammt.

Durch Behandlung von Gallussäure mit Phosphoroxychlorid oder in Lösung mit Arsensäure hat H. Schiff „künstliche Digallussäure"[2] erhalten, welche von dem Tannin verschieden ist und den Moleculargewichts-Bestimmungen zufolge wirklich die Formel $C_{14}H_{10}O_9$ besitzt. Digallussäure scheint sich auch bei der gemässigten Hydrolyse des Tannins durch verdünnte Säuren zu bilden[3].

In seinem zusammenziehenden Geschmack, der intensiven Färbung mit Ferrisalzen und der Fällbarkeit durch Leim gleicht das Tannin den Stoffen, welche man in Rücksicht auf ihr Vermögen, sich mit thierischer Haut zu verbinden, als „Gerbstoffe" zusammenzufassen pflegt. Weiteres über „Gerbstoffe" s. im vierten Buch.

Aethersäuren, welche sich von der Gallussäure ableiten, hat man mehrfach bei der Oxydation von Spaltungsprodukten der Glucoside erhalten. So entsteht eine Dimethyläthergallussäure[4] (Syringasäure), *4-Oxy-3.5-Dimethoxybenzencarbonsäure (1)*:

$$CO_2H$$

$$CH_3\cdot O—\langle C_6H_2 \rangle—O\cdot CH_3$$

$$OH$$

durch Abbau des Syringins (vgl. auch S. 469) sowie der Sinapinsäure (vgl. S. 679); die Stellung ihrer freien Hydroxylgruppe ergiebt sich daraus, dass durch Oxydation Meta-Dimethoxychinon (S. 452) aus ihr entsteht. Die Trimethyläther-Gallussäure[5] $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ wird durch Oxydation des Methyliridols (vgl. S. 669) und

witz, Journ. Soc. 73, 878, 885 (1898). Proceedings of the chem. Soc. Nr. 205 (1899). — Flawitzky, Chem. Centralbl. 1899 I, 327. — Vgl. auch Kunz-Krause, Pharm. Centralhalle 34, 443 (1898).

[1] Strecker, Ann. 90, 331 (1854). — Kawalier, Jb. 1858, 256. — van Tieghem, Ztschr. Chem. 1868, 222. — Pottevin, Compt. rend. 132, 704 (1902).

[2] Schiff, Ann. 170, 49 (1873). Ber. 15, 2588 (1892). — Freda, Ber. 11. 2033 (1878); 12, 1576 (1879). — Walden, Ber. 31, 3167 (1898). — Vgl. auch Böttinger, Ber. 17, 1475 (1884).

[3] Pottevin, Compt. rend. 132, 705 (1901).

[4] Körner, Gazz. chim. 18, 215 (1888). — Gadamer, Ber. 30, 2333 (1897). — Power, Chem. Centralbl. 1901 II, 725.

[5] Will, Ber. 21, 2022 (1888). — Körner, Gazz. chim. 18, 216 (1888). — de Laire u. Tiemann, Ber. 26, 2019, 2024 (1893). — Arnstein, Monatsh. 15, 295 (1894). — Bignami u. Testoni, Gazz. chim. 30 I, 247 (1900). — Heffter, Ber. 34, 3010 (1901).

des Alkaloïds „Mezcalin“ — eines Trimethoxybenzylmethylamins $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ — gebildet und kann leicht durch Methylirung der Gallussäure gewonnen werden.

Kinoïn[1] $C_{14}H_{12}O_6$, ein im Malabar-Kino vorkommender krystallisirter Körper, spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Gallussäure, Methylchlorid und Brenzkatechin und gehört demnach zu den Aethern bezw. Estern der Gallussäure.

Da aus der Gallussäure durch Kohlensäureabspaltung das Pyrogallol (S. 423) entsteht, so ergiebt sich für dieses die Nachbarstellung der drei Hydroxylgruppen. Durch Erhitzen des Pyrogallols mit Ammonium- oder Kalium-Bicarbonat (s. S. 623) entsteht nun eine von der Gallussäure verschiedene **Pyrogallolcarbonsäure**[2,3] (K = 0.55), welcher mithin die Structur einer *2.3.4-Trioxybenzencarbonsäure (1)*:

CO_2H (1), OH (2), OH (3), OH (4)

zukommt.

Durch die gleiche Reaction entsteht aus dem Phloroglucin (S. 425) die **Phloroglucincarbonsäure**[3,4] oder *2.4.6-Trioxybenzencarbonsäure (1)* (K = ca. 2·10):

CO_2H (1), OH (2), OH (4), OH (6),

welche schon durch Kochen mit Wasser wieder vollständig in Phloroglucin und Kohlensäure gespalten wird.

Der Trimethyläther einer **Oxyhydrochinoncarbonsäure** — *1.3.4-Trimethoxybenzencarbonsäure (?)* — ist die durch Oxydation des Asarons entstehende Asaronsäure[5] $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ (vgl. S. 436).

Dimethylmethylenäther einer **Tetraoxybenzoësäure** — und zwar der *2.3.4.5-Tetraoxybenzencarbonsäure (1)*:

CO_2H (1), OH (2), OH (3), OH (4), OH (5)

---

[1] Etti, Ber. **11**, 1879 (1878).

[2] Brunner u. Senhofer, Monatsh. **1**, 474 (1880). — Will u. Albrecht, Ber. **17**, 2100 (1884). — v. Kostanecki, Ber. **18**, 3205 (1885). — Lippmann, Monatsh. **10**, 62? (1887). — Will, Ber. **21**, 2023 (1888).

[3] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 250 (1889).

[4] Will u. Albrecht, Ber. **17**, 2108 (1884). — Will, Ber. **18**, 1323 (1885). — Skraup, Monatsh. **10**, 724 (1887). — Herzig u. Wenzel, Ber. **32**, 3541 (1899). Monatsh. **22**, 217 (1901). — H. Meyer, Monatsh. **22**, 793 (1901). — Oddo u. Manuelli, Chem. Centralbl. **1902 I**, 812.

[5] Rizza u. Butlerow, Ber. **20 Ref.**, 223 (1887). — Will, Ber. **21**, 615 (1888).

— sind die beiden isomeren **Apiolsäuren**[1] $(CH_3\cdot O)_2\left(CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)C_6H\cdot CO_2H$ (vgl. S. 437), welche einerseits aus Petersilienapiol, andererseits aus Dillölapiol durch Oxydation entstehen.

Im Vorhergehenden haben wir häufig das Entstehen der Monoxy-, Dioxy-, Trioxy- und Tetraoxy-Benzoësäuren bezw. ihrer Aether durch Oxydation natürlicher Produkte zu verzeichnen gehabt. Wir erkennen aus diesen Erfahrungen, dass die Complexe:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot C\lessdot \qquad (OH)_2C_6H_3\cdot C\lessdot \qquad (OH)_3C_6H_2\cdot C\lessdot \qquad (OH)_4C_6H\cdot C\lessdot$$

durch den Lebensprocess in vielen Pflanzen gebildet werden. Derivaten der **Pentaoxybenzoësäure:**

$$(OH)_5C_6\cdot CO_2H$$

ist man indessen noch niemals bei dem Studium der Pflanzenstoffe begegnet. Und auch die Synthese hat uns bisher nicht die Kenntniss dieser vollständig hydroxylirten Benzoësäure vermittelt.

III. Oxyderivate der mehrbasischen Kerncarbonsäuren.

Die einfachsten hierhergehörigen Säuren sind die sechs der Theorie nach möglichen und sämmtlich bekannten **Oxyphtalsäuren** (*Oxybenzendicarbonsäuren*) $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$:

I. [Benzolring: CO_2H oben, CO_2H, OH]

3-Oxyphtalsäure[2], 3-Oxybenzendicarbonsäure (1.2)

II. [Benzolring: CO_2H oben, CO_2H, OH unten]

4-Oxyphtalsäure[3], 4-Oxybenzendicarbonsäure (1.2)

III. [Benzolring: CO_2H oben, OH, CO_2H]

2-Oxyisophtalsäure[4], 2-Oxybenzendicarbonsäure (1.3)

---

[1] Ciamician u. Silber, Ber. **21**, 1621, 2131 (1888); **29**, 1805 (1896). — Bartolotti, Ber. **25** Ref., 908 (1892). — Angeli, Gazz. chim. **22**, [2] 30 (1892).

[2] Miller, Ann. **208**, 247 (1881). — O. Jacobsen, Ber. **16**, 1965 (1883). — Stokes, Am. chem. Journ. **6**, 282 (1885). — Bernthsen u. Semper, Ber. **19**, 165 (1886); **20**, 937 (1887).

[3] Baeyer, Ber. **10**, 1079 (1877). — Miller, Ber. **11**, 1191 (1878). Ann. **208**, 237 (1881). — Schall, Ber. **12**, 833 (1879). — O. Jacobsen, Ber. **14**, 42 (1881). — Graebe, Ber. **18**, 1130 (1885). — Rée, Ann. **233**, 232 (1886). — Fritsch, Ann. **286**, 24 (1895).

[4] Tiemann u. Reimer, Ber. **10**, 1570 (1877). — Hasse, Ber. **10**, 2194 (1877). — Schall, Ber. **12**, 832 (1879). — Hähle, J. pr. [2] **44**, 7 (1891).

IV. Benzene ring: CO_2H (1), CO_2H (3), OH (4)

4-Oxyisophtalsäure[1,2], 4-Oxybenzendicarbon-säure(1.3)

V. Benzene ring: CO_2H (1), CO_2H (3), OH (5)

5-Oxyisophtalsäure[3], 5-Oxybenzendicarbon-säure(1.3)

VI. Benzene ring: CO_2H (1), OH (2), CO_2H (4)

Oxyterephtalsäure[4], 2-Oxybenzendicarbon-säure(1.4)

Sie sind theils aus den Phtalsäuren durch Nitrirung, Amidirung und Diazotirung:

$$C_6H_4(CO_2H)_2 \rightarrow C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2 \rightarrow C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2 \rightarrow C_6H_3(OH)(CO_2H)_2,$$

theils aus den Xylenolen durch Oxydation der Methylgruppen gewonnen worden, welch' letztere sich durch directes Schmelzen mit Kali oder derart bewirken lässt, dass man die Aether der Xylenole mit Kaliumpermanganat oxydirt und die so entstehenden Alkoxyphtalsäuren durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoff entalkylirt:

$$OH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2 \rightarrow OH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2;$$

die intermediäre Einführung der Alkylgruppe in das Phenolhydroxyl hat hierbei den Zweck, die Oxydation vom Benzolkern, der bei Gegenwart einer freien Hydroxylgruppe gegen Oxydationsmittel empfindlich ist, abzulenken (vgl. auch S. 366). Von den Xylolsulfosäuren kann man durch Oxydation der Sulfaminsäuren mit Permanganat zu Sulfaminphtalsäuren gelangen, die in der Kalischmelze Oxyphtalsäuren geben:

$$NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \rightarrow NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2 \rightarrow OH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2.$$

Von den Oxybenzoësäuren führt sowohl die Kolbe'sche Synthese wie die Tetrachlorkohlenstoffreaction (S. 624) zu Oxyphtalsäuren; auch kann man zunächst mittels der Reimer-Tiemann'schen Oxyaldehydreaction (S. 516) Aldehydooxybenzoësäuren darstellen und diese dann — am besten durch gelindes Schmelzen mit Aetzkali — oxydiren:

$$OH \cdot C_6H_4(CO_2H) \rightarrow OH \cdot C_6H_3(CHO)(CO_2H) \rightarrow OH \cdot C_6H_3(CO_2H)(CO_2H).$$

---

[1] Vgl. Anm. 4 S. 653.

[2] Ost, J. pr. [2] **14**, 93 (1876); **15**, 301 (1877). — Kippenberg, J. pr. [2] **16**, 428 (1877). — O. Jacobsen, Ber. **11**, 377, 899 (1878). — Remsen u. Iles, Ber. **11**, 580 (1878). Am. chem. Journ. **1**, 131 (1879). — Barth u. Schreder, Monatsh. **3**, 803 (1882). — Löwenherz, Ber. **25**, 2796 (1892).

[3] B. Beyer, J. pr. [2] **25**, 515 (1882). — Schreder, Monatsh. **1**, 437 (1880). — Heine, Ber. **13**, 494 (1880). — Lönnies, Ber. **13**, 703 (1880).

[4] Burckhard, Ber. **10**, 145 (1877). — O. Jacobsen, Ber. **11**, 571 (1878). — Schall, Ber. **12**, 832 (1879). — Barth u. Schreder, Ber. **12**, 1260 (1879). — Fischli, Ber. **12**, 621 (1879). — Hall u. Remsen, Ber. **12**, 1433 (1879). — Schreder, Monatsh. **1**, 439 (1880). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 377 (1889). — Baeyer u. Tutein, Ber. **22**, 2178 (1889). — Hähle, J. pr. [2] **44**, 14 (1891). — Smith, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 245 (1898). — Wegscheider u. Bittner, Monatsh. **21**, 646 (1900).

Da die einzelnen Monooxyphtalsäuren kein besonderes Interesse bieten, so genüge hier die Andeutung ihrer meistbenutzten Bildungsweisen. Bezüglich ihres Verhaltens sei nur hervorgehoben, dass die Derivate der Ortho-Phtalsäure (I u. II) im Gegensatz zu den übrigen durch die Fähigkeit zur inneren Anhydridbildung ($OH \cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$) ausgezeichnet sind, sowie dass die Säuren I, III, IV und VI als Ortho-Oxysäuren mit Eisenchlorid intensive (kirschrothe bis violettrothe) Färbungen liefern (vgl. S. 626), während die Säuren II und V, deren Molecül eine Ortho-Combination von Hydroxyl und Carboxyl nicht aufweist, mit Eisenchlorid nur weit weniger auffällige Gelbfärbung zeigen.

Unter den Homologen der Monooxyphtalsäuren ist die sogenannte m-Oxyuvitinsäure[1] [*1-Methyl-5-Oxy-benzendicarbonsäure (2.4)*]

$$CO_2H$$
$$CH_3—\langle\text{Benzolring}\rangle—CO_2H$$
$$OH$$

erwähnenswerth, da sie durch Synthese aus aliphatischen Verbindungen zugänglich ist. Oppenheim und Pfaff erhielten diese Säure zuerst durch Einwirkung von Chloroform auf Natracetessigester. Durchsichtiger ist der Verlauf der Synthese in der Form, welche ihr später Claisen gegeben hat, indem er Ortho-Ameisenäther mit Acetessigester condensirte:

$$CH(O \cdot C_2H_5)_3 + \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} = 3\,C_2H_5 \cdot OH + CH \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \cdot O \cdot CO—C \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \cdot O \cdot CO—CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

und den so entstandenen Methenylbisacetessigester, der jedenfalls auch bei der Chloroformsynthese als Zwischenprodukt anzunehmen ist, mit alkoholischem Natriumäthylat erwärmte, wobei der Monoäthylester der Oxyuvitinsäure entsteht:

$$\begin{matrix} & & CH_3 & \\ CH_3 \cdot CO & & CO & \\ | & & | & \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C & & CH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 & \\ & CH & & \end{matrix} + NaO \cdot C_2H_5$$

$$= \begin{matrix} & CH & \\ CH_3 \cdot C & & C \cdot OH \\ | & & \| \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C & & C \cdot CO \cdot ONa \\ & CH & \end{matrix} + 2\,C_2H_5 \cdot OH\,.$$

---

[1] Oppenheim u. Pfaff, Ber. **7**, 929 (1874); **8**, 884 (1875). — Oppenheim u. Precht, Ber. **9**, 321 (1876). — Meister, Ber. **26**, 354 (1893). — C. Liebermann u. Voswinckel, Ber. **30**, 688, 1733 (1897). — Claisen, Ann. **297**, 40 (1897). — Errera, Chem. Centralbl. **1901** I, 1091.

Die Säure hat neuerdings noch dadurch an Interesse gewonnen, dass ihr LIEBERMANN und VOSWINCKEL bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffs mit Kaliumpersulfat begegneten; in Folge dieser Beziehung hat sie den Namen α-Coccinsäure erhalten. Sie schmilzt bei 295—298° unter Gasentwickelung, ist in Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung und spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser grösstentheils in Kohlensäure und m-Kresol.

Eine isomere Säure, die **β-Coccinsäure**[1] [*1-Methyl-5-Oxy-benzendicarbonsäure(2.3)*]:

$$CH_3-C_6H_2(CO_2H)(CO_2H)(OH),$$

entsteht in Form des Anhydrids beim Erhitzen der Cochenillesäure (s. S. 660); sie schmilzt bei 163—164°, giebt mit Eisenchlorid keine Rothfärbung, mit Resorcin die Fluoresceïnreaction.

Unter den Dioxydicarbonsäuren sind die beiden Dioxyderivate der Ortho-Phtalsäure, welche die Hydroxylgruppen in Nachbarstellung zu einander enthalten — die Norhemipinsäuren $(OH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ —, hervorzuheben, da ihre Dimethyläthersäuren (**Hemipinsäuren**):

I. $CH_3\cdot O$—, $O\cdot CH_3$, —CO_2H, —CO_2H am Benzolring

Gewöhnliche Hemipinsäure[2,3]
Narcotin-Hemipinsäure
3.4-Dimethoxybenzendicarbonsäure(1.2)

II. $CH_3\cdot O$—, $CH_3\cdot O$—, —CO_2H, —CO_2H am Benzolring

Metahemipinsäure[2,4]
Papaverin-Hemipinsäure
4.5-Dimethoxybenzendicarbonsäure(1.2)

Abbauprodukte wichtiger Alkaloïde sind. Die seit langer Zeit bekannte

[1] C. LIEBERMANN u. VOSWINCKEL, Ber. 30, 1733 (1897).

[2] WÖHLER, Ann. 50, 17 (1844). — BLYTH, Ann. 50, 43 (1848). — ANDERSON, Ann. 86, 194 (1853). — MATTHIESSEN u. FOSTER, Jb. 1867, 520. — LIECHTI, Ann. Suppl. 7, 150 (1870). — C. LIEBERMANN u. CHOYNACKI, Ann. 162, 327 (1872). — BECKETT u. WRIGHT, Jb. 1876, 806. — WEGSCHEIDER, Monatsh. 3, 348 (1882); 4, 264, 270 (1883); 16, 75 (1895); 18, 420, 589, 629 (1897). — E. SCHMIDT, Ber. 16, 2589 (1883). — C. LIEBERMANN, Ber. 19, 2278 (1886). — GOLDSCHMIEDT, Monatsh. 9, 762 (1888). — PERKIN jun., Journ. Soc. 55, 71 (1889). — DOBBIE u. LAUDER, Journ. Soc. 67, 18 (1895). — LAGODZINSKI, Ber. 28, 1427 (1895). — HOOGEWERF u. v. DORP, Rec. trav. chim. 14, 252 (1895).

[3] KIRPAL, Monatsh. 18, 462 (1897). — DOBBIE u. LAUDER, Journ. Soc. 75, 676 (1899).

[4] GOLDSCHMIEDT, Monatsh. 6, 380 (1885); 8, 514 (1887); 9, 762, 778 (1888); 13, 695 (1892). — DOBBIE u. MARSDEN, Journ. Soc. 71, 664 (1897). — GILBODY, PERKIN jun. u. YATES, Journ. Soc. 79, 1400, 1405 (1901).

und vielfach bearbeitete Säure der Formel I (Schmelzpunkt der wasserfreien Säure bei langsamem Erhitzen 160—161°, des Aethylimids 96°) entsteht durch Oxydation von Narcotin und von Berberin, die Säure der Formel II (Schmelzpunkt der Säure bei langsamem Erhitzen 174° bis 175°, des Aethylimids 230°) durch Oxydation von Papaverin und von Trimethylbrasilin; beide Säuren sind unter den Abbauprodukten des Corydalins gefunden. Dass sie die Carboxylgruppen in Nachbarstellung enthalten, ergiebt sich aus ihrer Fähigkeit zur Anhydrid- und Imid-Bildung; die Nachbarstellung der Methoxylgruppen folgt daraus, dass beide Säuren in der Kalischmelze Protokatechusäure liefern. Zur Vertheilung der hiernach möglichen Formeln I und II auf die beiden Säuren kann der Umstand dienen, dass die Monoalkylester der Narcotin-Hemipinsäure $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)(CO_2 \cdot R)$ in stellungsisomeren Formen erhältlich sind; dies aber ist nur bei der Formel I möglich. Die der Papaverin-Hemipinsäure entsprechende Methylenäthersäure:

$$CH_2\!<\!\!\begin{array}{l}O-\\O-\end{array}\!\!C_6H_2\!\begin{array}{l}-CO_2H\\-CO_2H\end{array}$$

ist ein Abbauprodukt des Hydrastins und daher **Hydrastsäure**[1] genannt. — Aus den beiden Hemipinsäuren können durch Entmethylirung die zu Grunde liegenden *Dioxybenzendicarbonsäuren* — die **Norhemipinsäuren**[2] — gewonnen werden.

Durch ihre Beziehungen zur aliphatischen Reihe einerseits, zur hydroaromatischen Reihe andererseits ist von hervorragendem Interesse die von HERRMANN entdeckte **p-Dioxyterephtalsäure**[3] oder **Hydrochinon-p-dicarbonsäure** [*2.5-Dioxybenzendicarbonsäure (1.4)*]. Sie entsteht aus dem Bernsteinsäureester durch einen glatten, synthetischen Process (vgl. S. 81), welcher über den der hydroaromatischen Gruppe angehörigen Succinylobernsteinsäureester (vgl. Gruppe C des zweiten Buchs) führt; ihr Diäthylester geht nämlich aus dem Succinylobernsteinsäureester durch Abspaltung von 2 Wasserstoff-Atomen — z. B. unter der Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung — hervor:

$$\begin{array}{c}CO_2\cdot C_2H_5\\|\\CH\\CO\quad CH_2\\|\qquad|\\CH_2\quad CO\\CH\\|\\CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\;-2H=\;\begin{array}{c}CO_2\cdot C_2H_5\\|\\C\\OH\cdot C\quad C\cdot H\\\|\qquad|\\H\cdot C\quad C\cdot OH\\C\\|\\CO_2\cdot C_2H_5\end{array}.$$

[1] FREUND, Ann. **271**, 322, 375 (1892). — PERKIN, Journ. Soc. **57**, 1095 (1890).

[2] ROSSIN, Monatsh. **12**, 492 (1891). — FREUND u. HORST, Ber. **27**, 332 (1894). — SALZER, Ber. **30**, 1101 (1897).

[3] F. HERRMANN, Ber. **10**, 111 (1877). Ann. **211**, 327 (1882). Ber. **19**, 2229

Durch Zufuhr von 2 Wasserstoff-Atomen (bei Reduction mit Zink und Salzsäure) wird er leicht wieder in Succinylobernsteinsäureester zurückverwandelt. Diese Beziehungen der aromatischen zur hydroaromatischen Verbindung bilden die experimentelle Grundlage des Baeyer'schen Beweises gegen die Prismenformel des Benzols (vgl. S. 55) und werden in dieser Richtung später noch erörtert werden. Mit Bezug auf diese theoretischen Fragen ist die sichere Beurtheilung der Substituentenstellung in der Dioxyterephtalsäure von grösster Wichtigkeit; angesichts der Thatsache, dass die gleiche Dioxyterephtalsäure auch entsteht, wenn man p-Xylohydrochinon

```
          OH
          |
       /‾‾‾‾\
$CH_3$—<      >—$CH_3$
       \____/
            |
            OH
```

in Form seines Phosphorsäureesters (vgl. S. 366) oxydirt, wird man über die gegenseitige Para-Stellung der beiden Carboxylgruppen wie der beiden Hydroxylgruppen keinen Zweifel hegen können. Die Dioxyterephtalsäure krystallisirt aus Alkohol in tiefgelben Blättchen, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und giebt bei der trockenen Destillation Hydrochinon; Eisenchlorid färbt ihre Lösungen rein blau. Der Diäthylester bildet grünlichgelbe Krystalle (bei höherer Temperatur kann man auch eine labile, farblose, durch mechanische Einflüsse leicht in die gefärbte Form übergehende Modification erhalten) und schmilzt bei 133—133.5°.

Dass die Dioxyterephtalsäure wie auch ihr Ester gefärbte Substanzen sind, erscheint für Substanzen, welche zur Gruppe der Oxysäuren gehören, sehr auffällig: neben der Formel I sind daher auch Formeln wie II in Betracht gezogen, nach welchen diese Substanzen als Chinon-Dihydroderivate erscheinen:

```
           CO2H                          CO2H
            ·                             ·
            C                             C
         //   \                         /   \
     OH·C      C·H                    CO  |  CH2
I.      |      ||              II.    |   |   |      .
     H·C       C·OH                   CH2 |  CO
         \\   /                         \   /
            C                             C
            ·                             ·
           CO2H                          CO2H
```

Die Dihalogenderivate, welche aus der Dioxyterephtalsäure durch Austausch zweier H-Atome gegen Halogen erhalten werden, existiren in zwei Modificationen — einer farblosen und einer farbigen —, welche man — wie auch die verschiedenen Modificationen des Dioxyterephtalsäureesters selbst — auf die beiden obigen Formel-

(1886). — Duisberg, Ann. **213**, 149 (1882). — Wedel, Ann. **219**, 74 (1883.) — Baeyer, Ber. **19**, 428 (1886). — Heymann u. Koenigs, Ber. **20**, 2933, 2936 (1887).

typen zu vertheilen geneigt sein kann. Doch sind für die Stichhaltigkeit dieser Auffassung — Näheres vgl. in der Originalliteratur[1,2] — chemische Stützpunkte bislang nicht gefunden worden (vgl. auch unten bei Tetraoxyterephtalsäureester).

Die eben erwähnten Dihalogenderivate des Dioxyterephtalsäureesters gehen durch weitere Einwirkung von Halogen oder besser durch Oxydation mit Salpetersäure in **Dihalogenchinondicarbonsäureester**[2,3]:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ (J, Br)Cl\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| & & \| \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C & & C\cdot Cl(Br, J) \\ & CO & \end{array}$$

über.

Auch durch Oxydation des Dioxyterephtalsäureesters selbst, der ja ein Hydrochinonderivat ist, sollte man hoffen, zu dem entsprechenden Chinonderivat — dem Chinondicarbonsäureester — gelangen zu können. Doch ist es noch nicht gelungen, die Oxydation in dieser Weise zu leiten. Oxydirt man mit salpetriger Säure, so entsteht dieses Ester wahrscheinlich intermediär, wird aber sogleich weiter oxydirt, und als fassbares Oxydationsprodukt resultirt der **Dioxychinondicarbonsäureester**[4] (Formel III), — gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 151° —, welcher durch schweflige Säure zum **Tetraoxyterephtalsäureester**[4] (Formel IV) reducirt wird:

$$\text{III.}\quad \begin{array}{ccc} & CO & \\ OH\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| & & \| \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & & C\cdot OH \\ & CO & \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{ccc} & OH & \\ & C & \\ OH\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| & & | \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & & C\cdot OH \\ & C & \\ & OH & \end{array}.$$

Auch letzterer Ester ist goldgelb gefärbt; man könnte daher versucht sein, ihn analog der oben für die Dioxyterephtalsäure gegebenen Formulirungsmöglichkeit II als Dioxychinondihydrocarbonsäureester anzusprechen. Nun reagirt dieser Ester aber mit Phenylisocanat (vgl. S. 195, 345, 399) unter Bildung eines Tetracarbanilidoderivates, welches nicht anders wie $C_6(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ — d. h. als wahres Benzolderivat — formulirt werden kann und trotzdem ebenfalls orangegelb gefärbt ist. Daraus ergiebt sich, dass durch Einführung von mehreren Hydroxylen in einen carboxylhaltigen Benzolkern jedenfalls gefärbte Verbindungen erzeugt werden können, ohne dass ein Uebergang der inneren Bindungsverhältnisse des Kernes aus dem aromatischen in den hydroaromatischen (Chinon-) Zustand anzunehmen ist.

---

[1] Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. **20**, 1312, 2796 (1887). — Hantzsch u. Herrmann, ebenda 2801. — Böniger, Ber. **21**, 1758 (1888). — Baeyer, Ann. **245**, 189 (1888). — H. Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 259 (1890). — Nef, Ann. **258**, 268 (1890). — Armstrong, Ber. **25 Ref.**, 754 (1892).

[2] Guinchard, Ber. **32**, 1742 (1899).

[3] Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. **20**, 1310 (1887). — Böniger, Ber. **21**, 1761 (1888). — Stieglitz, Am. chem. Journ. **13**, 41 (1891).

[4] Hantzsch u. Loewy, Ber. **19**, 26 (1886). — Loewy, ebenda 2385. — Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. **20**, 2798 (1887). — Lehmann, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 49 (1887). — Böniger, Ber. **22**, 1284 (1889). — Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 265 (1890).

Unter den Monooxytricarbonsäuren ist die symmetrischeste die **Oxytrimesinsäure**[1] [*2-Oxybenzentricarbonsäure(1.3.5)*]:

CO_2H

OH— ⬡ —CO_2H ;

CO_2H

man gelangt zu ihr von der Salicylsäure (mittelbar also vom Phenol), indem man basisch salicylsaures Natrium im Kohlensäurestrom über 300° erhitzt; es gelingt mithin mittels der Kolbe'schen Reaction (s. S. 623) die Besetzung sämmtlicher drei Ortho- und Para-Punkte gegenüber der Hydroxylgruppe des Phenols durch Carboxyl (Ost) (zahlreiche Versuche, mehr Carboxylgruppen einzuführen, blieben indess erfolglos). Die Stellung der Carboxylgruppen ergiebt sich z. B. aus der Bildung der gleichen Säure durch die folgenden, vom Mesitylen ausgehenden Reactionen:

$SO_2 \cdot NH_2$ / CH_3— ⬡ —CH_3 / CH_3 $\longrightarrow$ (Oxydation) $SO_2 \cdot NH_2$ / CO_2H— ⬡ —CO_2H / CO_2H $\longrightarrow$ (Kalischmelze) OH / CO_2H— ⬡ —CO_2H / CO_2H ;

synthetisch wird ihr Ester bei der Condensation von Ortho-Ameisensäureester mit Acetondicarbonsäureester durch Essigsäureanhydrid gewonnen. Die Säure löst sich in 200 Th. kaltem Wasser, spaltet oberhalb 180° Kohlensäure ab und giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung.

Die *1-Methyl-5-Oxybenzentricarbonsäure(2.3.4)*

OH

CH_3— ⬡ —CO_2H

CO_2H CO_2H

liegt in der **Cochenillesäure**[2] (Schmelzpunkt 224—225° unter Kohlensäureentwickelung) vor, welche durch Oxydation des Cochenillefarbstoffs mit Kaliumpersulfat entsteht. Da diese Säure durch Erhitzen mit Wasser auf 170° unter Kohlensäureabspaltung die m-Oxyuvitinsäure

[1] Ost, J. pr. [2] **14**, 93 (1876); **15**, 301 (1877); **17**, 284 (1878). — Kupferberg, J. pr. [2] 17, 429 (1877). — O. Jacobsen, Ann. **206**, 204 (1881). — Errera, Ber. 31, 1684 (1898).

[2] C. Liebermann u. Voswinckel, Ber. **31**, 688, 1731 (1898). — Landau, Ber. **33**, 2442 (1900).

(S. 655) liefert, so muss sie eines der beiden möglichen Carboxylderivate der m-Oxyuvitinsäure darstellen; da sie andererseits durch Erhitzen für sich in die β-Coccinsäure (S. 656) übergeht, welche durch die Fähigkeit zur Bildung eines Anhydrids als Ortho-Dicarbonsäure gekennzeichnet ist, so bleibt nur die obige Formel übrig; hiermit steht die Nichtesterificirbarkeit der Säure durch Alkohol und Salzsäure in der Kälte im Einklang (vgl. S. 543).

Als Beispiel einer Dioxytricarbonsäure sei die **Dioxytrimesinsäure**[1] [Resorcintricarbonsäure, *2.4-Dioxybenzentricarbonsäure(1.3.5)*] genannt, deren Triäthylester synthetisch durch Condensation von Aethoxymethylenmalonsäureester mit Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht:

$$
\begin{array}{c} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2 \\ \diagup \\ CO \\ \diagdown \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2 \end{array}
+
\begin{array}{c} C_2H_5\cdot O\cdot CH \\ \diagdown \\ \quad C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO \end{array}
$$

$$
= 2\,C_2H_6O + \begin{array}{c} C_2H_5\cdot CO_2\cdot C-CH \\ OH\cdot C \langle \quad \rangle C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 . \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C{=}C\cdot OH \end{array}
$$

Die vollkommen symmetrisch gebaute Trioxytricarbonsäure — die **Phloroglucintricarbonsäure**[2] [*2.4.6-Trioxybenzentricarbonsäure(1.3.5)*] — ist als Condensationsprodukt des Natriummalonsäureesters bereits mehrfach (Bd. I S. 653; Bd. II S. 81, 425) erwähnt. Wie das Phloroglucin selbst (s. S. 425), reagirt ihr Triäthylester (Schmelzpunkt 106°) — die freie Säure ist nicht bekannt — theils in der Phenolform (I), theils in der Ketonform (II: Triketohexamethylentricarbonsäureester):

$$
\text{I.}\quad \begin{array}{c} CO_2\cdot C_2H_5 \\ \dot{C} \\ OH\cdot C \diagup \quad \diagdown C\cdot OH \\ \| \qquad\qquad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C \qquad C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown C \diagup \\ \dot{O}H \end{array}
\qquad
\text{II.}\quad \begin{array}{c} CO_2\cdot C_2H_5 \\ \dot{C}H \\ CO \diagup \quad \diagdown CO \\ | \qquad\qquad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \qquad CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO \diagup \end{array} .
$$

Zum Tetraäthylester der symmetrisch gebauten Dioxytetracarbonsäure (Formel IV) — **Dioxypyromellithsäure, Hydrochinontetracarbonsäure**[3] [*3.6-Dioxybenzentetracarbonsäure (1.2.4.5)*] — gelangt man sowohl durch Wasserstoffzufuhr vom **Chinontetracarbonsäureäthylester**[3] (Formel V), wie durch Wasserstoffabspal-

[1] Errera, Ber. **32**, 2792 (1899).

[2] Baeyer, Ber. **18**, 3457 (1885). — Lang, Ber. **19**, 2937 (1886). — Bally, Ber. **21**, 1766 (1888). — H. Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 270 (1890). — Willstätter, Ber. **32**, 1274 (1899). — Hantzsch u. Dollfus, Ber. **35**, 234, 245 (1902).

[3] Nef, Ann. **237**, 28 (1887). Journ. Soc. **53**, 428 (1888). Am. chem. Journ. 11, 1 (1889); **258**, 282 (1890). — v. Pechmann u. Wolmann, Ber. **30**, 2569 (1897).

tung (mittels Brom oder Jod) vom p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (Formel III):

$$\text{III.}\quad \begin{array}{ccc} & CO & \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH & & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | & & | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH & & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ & CO & \end{array} \longrightarrow$$

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{ccc} & OH & \\ & C & \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | & & \| \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ & C & \\ & OH & \end{array} \longleftarrow \text{V.}\quad \begin{array}{ccc} & CO & \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| & & \| \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ & CO & \end{array} ;$$

umgekehrt geht er durch Oxydation in das Chinonderivat (V), durch Reduction leicht in das Hexamethylenderivat (III) über, zu welch' letzterem er mithin in dem gleichen Verhältniss steht, wie Dioxyterephtalsäureester zu Succinylobernsteinsäureester (S. 657—658). Der Chinontetracarbonsäureester — goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149° — wird auf dem folgenden Wege vom Durol (S. 102) aus erhalten:

$$C_6H_2(CH_3)_4 \xrightarrow{\text{Oxydation}} C_6H_2(CH_3)_3(CO_2H)$$

$$\xrightarrow{\text{Nitrirung}} C_6(NO_2)_2(CH_3)_3(CO_2H) \xrightarrow{\text{Oxydation u. Esterificirung}} C_6(NO_2)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$$

$$\xrightarrow{\text{Reduction}} C_6(NH_2)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4 \xrightarrow{\text{Oxydation}} C_6O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4 ;$$

der Diketohexamethylentetracarbonsäureester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Acetondicarbonsäureesters (Bd. I, S. 990) durch Einwirkung von Jod:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHNa\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHNa\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + 2J_2$$

$$= 4NaJ + \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH—CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad\; | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH—CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} .$$

Durch Verseifung des Hydrochinontetracarbonsäureesters gelingt es zwar, die freie Hydrochinontetracarbonsäure, welche beim Erhitzen ein Dianhydrid bildet und bei der Einwirkung von Brom und Wasser in Bromanil übergeht, zu gewinnen. Die freie Chinontetracarbonsäure konnte aber weder durch Verseifen ihres eigenen Esters noch durch Oxydation der Hydrochinontetracarbonsäure erhalten werden (vgl. S. 659).

IV. Oxyderivate der Carbonsäuren, welche Carboxylgruppen in gesättigten Seitenketten enthalten.

Die denkbar einfachsten Phenolcarbonsäuren dieser Gruppe sind die drei stellungsisomeren **Oxyphenylessigsäuren** $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Unter ihnen ist die Ortho-Säure[1] (Schmelzpunkt 144—145°, ziemlich leicht in Wasser löslich, mit $FeCl_3$ sich violett färbend), welche aus Isatin (vgl. S. 723) durch die folgenden Zwischenstufen erhalten wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO \xrightarrow[\text{KOH})]{\text{(Einw. von}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot CO_2H\\NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow[\text{reaction})]{\text{(Diazo-}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot CO_2H\\OH\end{matrix}\right.$$

$$\xrightarrow[\text{Na-Amalgam}]{\text{Reduction mit}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\cdot CO_2H\\OH\end{matrix}\right. \xrightarrow[\text{mit HJ}]{\text{Reduction}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\OH\end{matrix}\right. ,$$

dadurch bemerkenswerth (vgl. S. 627), dass sie bei der Destillation in ein Lacton $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\O\end{matrix}\right\rangle$ (Schmelzpunkt der labilen Form 28° bis 28·5°, der stabilen Form 49°, Siedepunkt 248—252°) übergeht. Das Lacton verwandelt sich wieder in die Säure durch längere Berührung mit heissem Wasser oder sofort durch Auflösung in Alkalien. — Die synthetisch aus Benzylcyanid:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CN \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CN\\NO_2\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CN\\NH_2\end{matrix}\right.$$

$$\rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CN\\OH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\OH\end{matrix}\right.$$

erhaltene Meta-Säure[2] (Schmelzpunkt 129°) bietet kein weiteres Interesse. — Dagegen hat die Para-Säure[2,3] als Spaltungsprodukt von Eiweisskörpern und ihnen nahestehenden Substanzen die Aufmerksamkeit auf

[1] Baeyer u. Fritsch, Ber. 17, 973 (1884). — Stoermer, Ann. 313, 83 (1900). Ber. 34, 1807 (1901).

[2] H. Salkowski, Ber. 17, 504 (1884).

[3] Will u. Laubenheimer, Ann. 199, 158 (1879). — E. u. H. Salkowski, Ber. 12, 650 (1879); 13, 189 (1880). Ztschr. f. physiol. Chem. 7, 171 (1882). — H. Salkowski, Ber. 12, 1438 (1879); 22, 2137 (1889). — Baumann, Ber. 13, 280 (1880). Ztschr. f. physiol. Chem. 4, 316 (1880). — Brieger, Ztschr. f. physiol. Chem. 5, 367 (1881). — Schotten, Ztschr. f. physiol. Chem. 7, 26 (1882). — Perkin u. Newbury, Journ. Soc. 75, 835 (1899).

sich gelenkt. E. und H. SALKOWSKI entdeckten ihr Auftreten bei der Fäulniss der Hornsubstanz und des Serumalbumins, BAUMANN wies sie im menschlichen Harn nach; synthetisch wurde sie analog der Meta-Säure aus Benzylcyanid bezw. Phenylessigsäure erhalten. Sie ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 148° und giebt mit Eisenchlorid eine wenig intensive Färbung; durch Destillation mit Natronkalk entsteht p-Kresol.

Aehnlichen Verhältnissen begegnen wir in der nächsthöheren homologen Reihe bei den **Oxy-β-phenylpropionsäuren** $OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Oxyhydrozimmtsäuren), welche gewöhnlich **Hydrocumarsäuren** genannt werden, da sie durch Reduction der Cumarsäuren $OH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (s. S. 673, 676) mit Natriumamalgam entstehen. Die Ortho-Säure[1] (Schmelzpunkt 83°, in 20 Th. Wasser von 18° löslich, mit $FeCl_3$ sich vorübergehend bläulich färbend), welche natürlich gebildet im Steinklee (Melilotus officinalis) sich findet und daher auch Melilotsäure genannt wird, geht beim Destilliren — theilweise auch schon beim Kochen mit Wasser — in das Lacton $C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop O\cdot CO}$ (Schmelzp. 25°, Siedepunkt 272°) über. Letzteres verbindet sich mit Wasser sehr langsam wieder zur Säure (vgl. δ-Caprolacton, Bd. I, S. 765). — Die Meta-Säure[2] (Schmelzpunkt 111°) ist nur synthetisch gewonnen und wenig untersucht. — Die Para-Säure[3,4] wiederum begleitet die p-Oxyphenylessigsäure im menschlichen Harn und entsteht bei der Fäulniss von Fleisch; sie ist das erste Umwandlungsprodukt des Tyrosins (s. S. 665) durch die Fäulniss und kann aus Tyrosin durch diesen Process bequem gewonnen werden. Auch die Säure, welche aus dem Phloretin — dem Spaltungsprodukt des Glucosids Phloridzin — durch Kochen mit Kalilauge entsteht, früher als p-Oxyhydratropasäure aufgefasst und Phloretinsäure genannt wurde, hat sich neuerdings als identisch mit der Para-Hydrocumarsäure erwiesen. Synthetisch erhält man sie am besten durch Reduction der p-Nitrozimmtsäure zu p-Amidohydrozimmtsäure $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Diazotiren der letzteren und Verkochen der

[1] ZWENGER u. BODENBENDER, Ann. **126**, 262 (1863). — ZWENGER, Ann. Suppl. **5**, 100 (1867). — TIEMANN u. HERZFELD, Ber. **10**, 286 (1877). — FITTIG u. HOCHSTETTER, Ann. **226**, 355 (1884). — WISCHO, Chem. Centralbl. **1896 II**, 540.

[2] TIEMANN u. LUDWIG, Ber. **15**, 2050 (1882).

[3] HLASIWETZ, Ann. **142**, 358 (1867). — BUCHANAN u. GLASER, Ztschr. Chem. **1869**, 193. — BAUMANN, Ber. **12**, 1450 (1879); **13**, 279 (1880). Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 305 (1880). — E. u. H. SALKOWSKI, Ber. **13**, 190 (1880). Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 174 (1882). — SCHOTTEN, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 25 (1882). — HARTSHOFER, Jb. **1883**, 1171. — STÖHR, Ann. **225**, 57 (1884).

[4] BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 1259 (1879). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 273 (1889). — HLASIWETZ, Jb. **1855**, 700. — BARTH, Ann. **152**, 96 (1869). — SCHIFF, Ann. **172**, 357 (1874). — TRINIUS, Ann. **227**, 268 (1885). — BOUGAULT, Compt. rend. **131**, 42, 270 (1900); **132**, 976 (1901).

Diazoverbindung. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 128—129° und giebt mit Eisenchlorid zunächst eine blaugraue Färbung, dann lichtgraue Flocken des Eisensalzes. Bei der Fäulniss durch Pankreas entstehen aus ihr Phenol, p-Kresol und p-Oxyphenylessigsäure (vgl. S. 667).

Ein zur Gruppe der Amidosäuren gehöriger Abkömmling der Hydroparacumarsäure ist das physiologisch äusserst wichtige, zuerst von Liebig[1] durch Schmelzen von Käse (τυρός) mit Kali erhaltene **Tyrosin**[2], welches als β-p-Oxyphenyl-α-amidopropionsäure (Oxyphenylalanin) $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ erkannt ist. Schon bei Besprechung des Leucins (Bd. I, S. 834) ist erwähnt, dass Leucin und Tyrosin sehr häufig neben einander durch Spaltung von Eiweisskörpern und nahestehenden Substanzen entstehen und vielfach zusammen in der Natur vorkommen. So wird Tyrosin neben Leucin und anderen Amidosäuren aus Eiweisskörpern durch Zersetzung mit Säuren[3,4] (aus Caseïn entstehen durch rauchende Salzsäure mehr als 3·5 °/₀ Tyrosin, aus dem Fibroïn der Seide durch verdünnte Schwefelsäure 10 °/₀ Tyrosin), durch Fäulniss unter dem Einfluss von Mikroorganismen[5] oder durch Verdauung[6] mittels des in der Bauchspeicheldrüse (Pancreas) enthaltenen Fermentes „Trypsin" erhalten. Es findet sich neben Leucin in der Leber bei gestörter Function[7,8], zuweilen im Harn. Auch im Pflanzenorganismus[9] — in Keimpflanzen, Wurzeln und Knollen — hat man es nachgewiesen (zuweilen neben Leucin, zuweilen auch ohne dass Leucin daneben beobachtet wurde); mit Leucin findet es sich in der Rübenmelasse[10] —

---

[1] Ann. 57, 127 (1846).

[2] Vgl. ausser den im Einzelnen citirten Abhandlungen die folgenden Stellen: Warren de la Rue, Ann. 64, 35 (1848). — Wicke, Ann. 101, 317 (1857). — Fröhde, Jb. 1860, 579. — Hüfner, Ztschr. Chem. 1868, 391. — Thudichum u. Wanklyn, ebenda 1869, 669. — Barth, Ann. 152, 98 (1869). — Blendermann, Ztschr. f. physiol. Chem. 6, 234 (1882). — Schotten, ebenda 7, 32 (1882). — Bernthsen u. Bender, Ber. 15, 1986 Anm. (1882). — Stutzer, Ztschr. f. anal. Chem. 31, 503 (1892). — v. Miller u. Rohde, Ber. 26, 2660 (1893). — Denigès, Compt. rend. 130, 583 (1900). — Causse, ebenda 1196. — A. Schultze, Ztschr. f. physiol. Chem. 29, 479 (1900). — E. Fischer, Ber. 34, 451 (1901).

[3] Bopp, Ann. 69, 16 (1849).

[4] Leyer u. Köller, Ann. 83, 332 (1852). — Erlenmeyer u. Schöffer, Jb. 1859, 596. — Staedeler, Ann. 111, 14 (1859). — R. Cohn, Ztschr. f. physiol. Chem. 22, 165 (1896). — E. Fischer u. Skita, ebenda 33, 181 (1901).

[5] Vgl. Emmerling, Ber. 30, 1864 (1897).

[6] Vgl. Röhmann, Ber. 30, 1979 (1897).

[7] Frerichs u. Staedeler, Jb. 1856, 702.

[8] Schultzen u. Riess, Chem. Centralbl. 1869, 680.

[9] E. Schulze u. Barbieri, Ber. 11, 711 (1878). — E. Schulze, J. pr. [2] 32, 441 (1885). Ztschr. f. physiol. Chem. 24, 49, 89, 106 (1897). — Bertrand, Compt. rend. 122, 1216 (1896).

[10] v. Lippmann, Ber. 17, 2835 (1884).

vermuthlich aus den Eiweissstoffen der Rübe durch Einwirkung des Kalkes während der „Scheidung“ des Saftes entstanden.

Zur Darstellung[1] benutzt man am besten die Zersetzung von Hornspähnen oder von Caseïn mit verdünnter Schwefelsäure (vgl. Bd. I. S. 834). Eine Synthese, welche die durch das Verhalten wahrscheinlich gemachte Constitution erwies, wurde zuerst von ERLENMEYER sen. und LIPP[2] ausgeführt; sie gingen vom Phenylacetaldehyd (vgl. S. 479, 484) aus, verwandelten diesen durch folgeweise Anlagerung von Blausäure, Einwirkung von Ammoniak, Verseifung und Nitrirung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_4\cdot NO_2 \\ \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}HO & \longrightarrow & \dot{C}H(OH) & \longrightarrow & \dot{C}H\cdot NH_2 & \longrightarrow & \dot{C}H\cdot NH_2 & \longrightarrow & \dot{C}H\cdot NH_2 \\ & & \dot{C}N & & \dot{C}N & & \dot{C}O_2H & & \dot{C}O_2H \end{matrix}$$

in Nitrophenylalanin, wiesen in letzterer Verbindung die p-Stellung der Nitrogruppe durch Oxydation zu p-Nitrobenzoësäure nach und gelangten von ihr durch Reduction zur Amidoverbindung, dann durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Tyrosin $OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. In der letzten Phase dieser Reactionsfolge konnte eventuell auch eine Säure der Constitution $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (p-Amidophenylmilchsäure) entstehen; die Darstellung dieser Säure aus der Phenylmilchsäure durch Nitrirung und Amidirung erwies indess ihre Verschiedenheit von dem natürlichen und synthetischen Tyrosin. Eine neuere Synthese von ERLENMEYER jun. und HALSEY[3] nimmt die Condensation von p-Oxybenzaldehyd mit Hippursäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Ausgangspunkt und wird durch die folgenden Gleichungen erläutert:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CHO + \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ \dot{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO \\ \diagdown\diagup \\ N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O,$$

$$\begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO \\ \diagdown\diagup \\ N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO_2H \\ \dot{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO_2H \\ \dot{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \dot{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \dot{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \dot{N}H_2 \end{matrix} + OH\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Tyrosin krystallisirt in Nadeln und ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser mässig löslich. Zur Identificirung eignet sich, wie bei vielen Amidosäuren das dunkelblaue, in kaltem Wasser schwer lösliche

---

[1] Vgl.: HINTERBERGER, Ann. **71**, 72 (1849). — BEYER, Ztschr. Chem. **1867**, 436.
[2] Ann. **219**, 161, 179 (1883).
[3] Ber. **30**, 2981 (1897). Ann. **307**, 138 (1899).

Kupfersalz[1] $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. Sehr charakteristisch ist ferner unter den Reactionen[2] des Tyrosins die folgende: erhitzt man eine Tyrosinlösung mit einer neutralen Quecksilbernitratlösung, welche etwas salpetrige Säure enthält, so wird sie tief rosenroth und scheidet beim Erkalten einen rothbraunen Niederschlag aus.

Da das Tyrosin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, ist die Existenz von zwei activen und einer inactiven Modification vorauszusehen. Das synthetische Tyrosin ist natürlich die inactive Form; auch das aus dem Eiweisskörper „Conglutin" durch Erhitzen mit Barytwasser erhaltene Tyrosin erwies sich als inactiv; das inactive Tyrosin schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 314° und 318°. Das Tyrosin, welches bei der Hydrolyse von Proteïnstoffen mit Säuren erhalten wird, ist dagegen optisch activ; und zwar zeigten die aus Seide, aus Melasse und aus Conglutin erhaltenen Präparate übereinstimmend[3] in salzsaurer, ca. 4—5%iger Lösung $[\alpha]_D$ = ca. −8°. Dieses l-Tyrosin, welches 2—3° höher als das inactive Tyrosin schmilzt und in starker Salzsäure leichter löslich ist, hat E. Fischer[4] neuerdings mit dem gleichen Drehungsvermögen künstlich aus der inactiven, synthetischen Form nach einer für die Gewinnung optisch activer Amidosäuren sehr allgemein anwendbaren Methode — nämlich durch Combination der Benzoylverbindung mit optisch activen Alkaloïden — bereitet: aus dem bei der Synthese von Erlenmeyer und Halsey (vgl. S. 666) als Zwischenprodukt benutzten inactiven Benzoyltyrosin erhält man durch Spaltung mittels Brucin das l-Benzoyltyrosin, daraus durch Salzsäure das l-Tyrosin selbst. Andererseits kommt man bei Anwendung von Cinchonin vom synthetischen Benzoyltyrosin zum d-Tyrosin, welches auch in Rübenschösslingen vorzukommen scheint[5].

Von den Umwandlungen des Tyrosins ist als besonders interessant sein Verhalten bei der Fäulniss[6] hervorzuheben. Wie oben schon erwähnt, entsteht als erstes Fäulnissprodukt in reichlicher Menge Hydro-p-Cumarsäure (Baumann). Da diese Säure durch weiteren Zerfall bei der Fäulniss p-Oxyphenylessigsäure, p-Kresol und Phenol liefert, so kann das Auftreten dieser vier stickstofffreien Produkte im Thierkörper (vgl. S. 374, 376, 663—665) auf die Zersetzung des durch Eiweissspaltung entstandenen Tyrosins zurückgeführt werden.

---

[1] Hofmeister, Ann. **189**, 24 (1877).

[2] Piria, Ann. **82**, 252 (1852). — R. Hoffmann, Ann. **87**, 124 (1853). — Staedeler, Ann. **116**, 65 (1860). — L. Meyer, Ann. **132**, 156 (1864).

[3] Mauthner, Monatsh. **3**, 343 (1882). — Landolt, Ber. **17**, 2838 (1884). — E. Schulze u. Bosshard, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 98 108 (1885). — E. Fischer u. Skita, Ztschr. f. physiol. Chem. **33**, 181 (1901).

[4] E. Fischer, Ber. **32**, 2471, 3638 (1899).

[5] v. Lippmann, Ber. **17**, 2839 (1884).

[6] Baumann, Ber. **12**, 1450 (1879). Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 317 (1880); **7**, 554 (1883). — Weyl, Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 312 (1879). — E. u. H. Salkowski, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 451 (1883).

Während die Monooxyphenylessigsäure ein Bestandteil des normalen Harns ist, findet sich bei „Alkaptonurie“ im Menschenharn reichlich (z. B. zu 0·23°/₀; tägliche Ausscheidung ca. 4 g) die **2.5-Dioxyphenylessigsäure** oder **Homogentisinsäure**[1]:

$$\mathrm{OH-C_6H_3(-OH)-CH_2\cdot CO_2H}\ ;$$

sie schmilzt bei 147°, geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ein Lacton über, giebt mit verdünnter Eisenchloridlösung vorübergehende Bläuung, beim Kochen mit concentrirter Eisenchloridlösung Chinongeruch, bei der Kalischmelze Gentisinsäure (S. 640, 641) und Hydrochinon (S. 421). Ihre wässerige Lösung färbt sich nach Zusatz von Alkali an der Luft sofort braun bis schwarz; auf diesem Verhalten beruht die charakteristische Eigenschaft des „Alkaptonharns“, nach Zusatz von Alkali unter Sauerstoffabsorption sich intensiv dunkel zu färben. Die Constitution der Homogentisinsäure ist dadurch controllirt, dass synthetisch aus Hydrochinon durch die folgenden Zwischenstufen:

$$(OH)_2C_6H_4 \rightarrow (OH)_2C_6H_3\cdot COH \rightarrow (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$$

$$\rightarrow (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH \rightarrow (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot Cl$$

$$\rightarrow (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CN \rightarrow (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

eine Dimethylätherhomogentisinsäure gewonnen wurde, welche sich als identisch mit dem Dimethylderivat der „Alkaptonsäure“ erwies.

Ueber die Synthese der **3.5-Dioxyphenylessigsäure** aus Acetondicarbonsäure[2] s. S. 419 bei Orcin.

Unter den **Dioxyphenylpropionsäuren** sei die 3.4-Dioxysäure oder **Hydrokaffeesäure**[3] (Schmelzpunkt 140°):

$$\mathrm{(OH)_2C_6H_3-CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$$

erwähnt, welche durch Reduction der Kaffeesäure (S. 677) entsteht und sich in den herbstlich gelben Rübenblättern findet.

---

[1] Wolkow u. Baumann, Ztschr. f. physiol. Chem. **15**, 228 (1891). — Baumann u. Fraenkel, ebenda **20**, 219 (1894). — Denigès, Chem. Centralbl. **1897 I**, 338. — Huppert, Ztschr. f. physiol. Chem. **23**, 412 (1897). — Stier, Chem. Centralbl. **1898 I**, 901. — Gonnermann, Chem. Centralbl. **1900 II**, 984. — Orton u. Garrod, Journ. of Physiology **27**, 89 (1901). — Erich Meyer, Chem. Centralbl. **1902 I**, 364.

[2] Vgl. auch: v. Pechmann u. Wolman, Ber. **31**, 2014 (1898). — Jerdan, Journ. Soc. **75**, 808 (1899).

[3] Hlasiwetz, Ann. **142**, 354 (1867). — M. Bamberger, Monatsh. **12**, 450 (1891). — v. Lippmann, Ber. **25**, 3220 (1892); **26**, 3068 (1893).

Eine Dimethyläthersäure der **3.4.5-Trioxyphenylessigsäure** ist die **Iridinsäure**[1]:

$$HO\text{-},\ CH_3\cdot O\text{-},\ CH_3\cdot O\text{-}C_6H_2\text{-}CH_2\cdot CO_2H\ ,$$

welche aus dem Irigenin, dem Spaltungsprodukt des in der Veilchenwurzel sich findenden Glucosids „Iridin", beim Erhitzen mit Alkali neben Ameisensäure und Iretol (S. 428) entsteht. Die Iridinsäure schmilzt bei 118° und spaltet sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, in Kohlensäure und Iridol (S. 424). Für letzteres ergiebt sich die Constitution eines vom 1-Methyl-3.4.5-trioxybenzen sich ableitenden Dimethyläthers:

I. CH_3; $CH_3\cdot O$—, —OH; $O\cdot CH_3$ oder II. CH_3; $CH_3\cdot O$—, —$O\cdot CH_3$; OH

daraus, dass nach Methylirung der freien Hydroxylgruppe durch Oxydation Trimethyläthergallussäure (s. S. 651—652) gebildet wird; die Stellung der freien Hydroxylgruppe muss der Formel I entsprechen, weil durch die Reimer-Tiemann'sche Reaction (S. 516) aus dem Iridol zwei isomere Oxyaldehyde gewonnen werden. Da nun die Iridinsäure durch Kohlensäureverlust in Iridol übergeht, so muss sie eine der Formeln:

III. CH_3; CO_2H—; $CH_3\cdot O$—, —OH; $O\cdot CH_3$

IV. CH_3; —CO_2H; $CH_3\cdot O$—, —OH; $O\cdot CH_3$

V. $CH_2\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot O$—, —OH; $O\cdot CH_3$

besitzen. Die Formeln III und IV werden indess dadurch ausgeschlossen, dass die durch Methylirung des freien Hydroxyls entstehende Methylätheriridinsäure bei der Bromirung zwei Bromatome aufnimmt und bei darauffolgender Oxydation der Dibrom-Methylätheriridinsäure die Dibromtrimethyläthergallussäure:

$CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$—, $CH_3\cdot O$; Br, —CO_2H, Br

gebildet wird.

---

[1] de Laire u. Tiemann, Ber. **26**, 2016 (1893).

V. Oxyderivate der Carbonsäuren, welche Carboxylgruppen in ungesättigten Seitenketten enthalten.

Wie S. 605 ff. als einfachste und wichtigste aromatische Säure mit ungesättigter Seitenkette die Zimmtsäure eingehend behandelt wurde, so haben wir uns jetzt ihren im Kern hydroxylirten Derivaten — den Oxyzimmtsäuren — zuzuwenden. In ihnen begegnen wir wieder einer Gruppe von Phenolcarbonsäuren, welche — ähnlich wie die Gruppe der hydroxylirten Benzoësäuren — theils durch natürliches Vorkommen in freiem Zustand oder in Form von Anhydriden und Aethern, theils durch nahe constitutionelle Beziehungen zu Naturstoffen besondere Beachtung beanspruchen. Auch in theoretischer Beziehung haben sie durch die Beobachtung eigenartiger Isomerieerscheinungen, welche am Beispiel der Ortho-Oxyzimmtsäure unten dargelegt werden, Interesse erregt.

Wie die Synthese der Zimmtsäure sich am besten auf die „Perkin'sche Reaction"[1] stützt, so führt die Anwendung dieser Reaction auf die Oxyderivate des Benzaldehyds zur synthetischen Gewinnung von Oxyderivaten der Zimmtsäure. Ein Beispiel dieser Art war es, an welchem Perkin seine äusserst fruchtbare Reaction (vgl. Bd. I, S. 489) entdeckte: die Synthese des Anhydrids der o-Oxyzimmtsäure oder Cumarins $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:CH \\ \quad\;\;| \\ O\cdot CO \end{matrix}\right.$ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf den Salicylaldehyd; sie kann durch die folgenden Gleichungen erläutert werden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CHO \end{matrix}\right. + (CH_3\cdot CO)_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}\right. ,$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O\text{---}CO \\ \cdot \\ CH:CH \end{matrix}\right. + CH_3\cdot CO\cdot OH + H_2O\,.$$

Für die endgültige Bestätigung der Constitutionsformeln zahlreicher Naturstoffe hat die Ausnutzung dieser Synthese vortreffliche Dienste geleistet; neuerdings ist ihr Anwendungsgebiet noch dadurch erweitert worden, dass eine neue bequeme Methode zur Gewinnung von aromatischen Oxyaldehyden (durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenole mit oder ohne Zusatz von Aluminiumchlorid bezw. Chlorzink) aufgefunden wurde[2].

Das eben erwähnte Anhydrid der o-Oxyzimmtsäure, das gewöhnlich Cumarin (vgl. unten) genannt wird, bietet das am leichtesten zugängliche Beispiel eines ungesättigten δ-Lactons dar:

---

[1] Zur Theorie derselben vgl. Michael, Ber. **34**, 918 (1901).

[2] Vgl. Gattermann u. Koebner, Ber. **32**, 278, 287 (1899).

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH \\ CH \quad\quad C-CH:CH \\ | \quad\quad\;\; \| \quad\quad\; | \\ CH \quad\quad C-O-CO \\ \quad\;\; CH \end{array} .$$

Zugleich ist es das am längsten bekannte Glied aus der Körperklasse der Lactone überhaupt. Es ist der Prototyp einer Gruppe analog constituirter Verbindungen, welche namentlich durch ihr häufiges Auftreten bei der Spaltung von Glucosiden die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Für die synthetische Gewinnung solcher „Cumarine"[1] besitzt man besondere Methoden, deren Entdeckung und Ausarbeitung v. PECHMANN's Verdienst ist.

Man erhält sie durch Erhitzen von Phenolen mit Aepfelsäure und concentrirter Schwefelsäure[2]. Die Reaction erklärt sich dadurch, dass Aepfelsäure zunächst infolge der Einwirkung von Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Wasser und Oxyakrylsäure (Formylessigsäure, Halbaldehyd der Malonsäure) zerfällt (vgl. Bd. I, S. 795—796, 949—951):

$$OH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H = CO + H_2O + CH(OH):CH\cdot CO_2H ,$$

die Oxyakrylsäure dann sich im Entstehungszustand mit dem Phenol condensirt, z. B.:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot OH + OH\cdot CH:CH\cdot CO_2H - H_2O = OH\cdot C_6H_3\begin{cases} OH \\ CH:CH\cdot CO_2H \end{cases}$$

$$= OH\cdot C_6H_3\begin{cases} O-CO \\ \quad\;\; | \\ CH:CH \end{cases} + H_2O ;$$

in der That gewinnt man durch Condensation der Natriumverbindung des Oxyakrylsäureesters (Natriumformylessigester, s. Bd. I, S. 949—950) mit Phenolen (bei Gegenwart von Natriumalkoholat) gleichfalls Cumarine[3]. Die Synthese mittels Aepfelsäure gelingt besonders gut bei mehrwerthigen Phenolen, schlechter bei einwerthigen.

Zu Cumarinen, welche in der Seitenkette methylirt sind, führt die Condensation von Acetessigester (β-Oxycrotonsäureester, vgl. Bd. I, S. 962 ff.) mit Phenolen[4]:

---

[1] Der Vorschlag, die hierher gehörigen Verbindungen unter der Gruppenbezeichnung „Cumarole" [vgl. Ber. **31**, 1189 (1898)] zusammenzufassen, erscheint wenig zweckmässig, da die Endung „ol" als Charakteristicum für Verbindungen mit freier Hydroxylgruppe benutzt wird (vgl. Bd. I, S. 1095; Bd. II, Th. I, S. 101); correcter dürfte die Bezeichnung „Cumarolide" (vgl. Bd. I, S. 1096) sein; doch genügt wohl die Bezeichnung der ganzen Gruppe nach ihrem einfachsten Gliede.

[2] v. PECHMANN, Ber. **17**, 929 (1884). — v. PECHMANN u. WELSCH, ebenda 1646.

[3] Vgl. v. PECHMANN, Ann. **264**, 284 (1891).

[4] v. PECHMANN u. DUISBERG, Ber. **16**, 2119 (1883). — v. PECHMANN u. COHEN, Ber. **17**, 2129, 2187 (1884). — Vgl. auch HELD, Compt. rend. **116**, 720 (1893). — v. PECHMANN, Ber. **32**, 3681 (1899). — v. PECHMANN u. KRAFFT, Ber. **34**, 421, 423 (1901).

$$C_6H_5\cdot OH + \begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CO \\ | \\ OH\cdot C(CH_3):CH \end{matrix} = H_2O + C_2H_6O + C_6H_4\langle\begin{matrix} O\text{——}CO \\ \cdot \\ C(CH_3):CH \end{matrix} .$$

Bei Anwendung von Oxalessigester[1] entstehen die Ester von Carbonsäuren des Cumarins:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot OH + \begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CO \\ | \\ OH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH \end{matrix}$$

$$= H_2O + C_2H_6O + OH\cdot C_6H_3\langle\begin{matrix} O\text{————}CO \\ \cdot \\ C(CO_2\cdot C_2H_5):CH \end{matrix} ,$$

von denen man durch Carboxylabspaltung zu den Cumarinen selbst gelangen kann.

Manche Glieder dieser Gruppe sind durch eine schöne Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet. Trägt man in die absolut-alkoholische Lösung der hydroxylirten Cumarine metallisches Natrium ein, so fallen direct oder auf Zusatz von Aether intensiv gelbe Niederschläge aus, welche sich in Wasser mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz lösen[2].

Mit der Besprechung des **Cumarins**[3] par excellence (Anhydrid der o-Oxyzimmtsäure)

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} O\cdot CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$$

möge die specielle Schilderung der Gruppe begonnen werden. Es wurde zuerst in den Tonkabohnen[4] — den Samen des in Cayenne heimischen Baumes Dipterix odorata, welche von den Eingeborenen „Cumaru" genannt werden — beobachtet und, nachdem es anfänglich mit Benzoësäure verwechselt war, von GUIBORT charakterisirt. Später fand man es häufig in Vegetabilien[5]; besonders erwähnenswerth ist sein Vorkommen im Waldmeisterkraut[6], dessen zur Bereitung von Maiwein geschätztes

---

[1] BIGINELLI, Gazz. chim. **24**, II, 491 (1895). — v. PECHMANN u. GRAEGER, Ber. **34**, 378 (1901). — v. PECHMANN u. KRAFFT, ebenda 422.

[2] KUNZ-KRAUSE, Arch. f. Pharm. **236**, 542 (1898).

[3] Vgl. ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen noch: ZWENGER, Ann. Suppl. **5**, 122 (1867). — SPIEGLER, Monatsh. **5**, 201 (1884). — FITTIG u. HOCHSTÄTTER, Ann. **226**, 361 (1884). — WISCHO, Chem. Centralbl. **1896 II**, 540. — BREDT u. KALLEN, Ann. **293**, 363 (1896). — CLAASSEN, Chem. Centralbl. **1897 II**, 428. — BOGOJAWLENSKY, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 596 (1898). — MICHAEL, J. pr. [2] **60**, 368 Anm. (1899). — SIMONIS u. WENZEL, Ber. **33**, 421, 1961, 2326 (1900).

[4] Vgl.: BOULLAY u. BOUTRON-CHARLARD, Berz. Jb. **7**, 237 (1828). — WÖHLER, Ann. **98**, 66 (1856).

[5] Vgl.: FONTANA, Berz. Jb. **14**, 311 (1833). — GUILLEMETTE, Ann. **14**, 324 (1835). — GOBLEY, Ann. **76**, 354 (1850). — ZWENGER u. BODENBENDER, Ann. **126**, 261 (1863). — REINSCH, Jb. **1867**, 439. — TSCHIRCH u. GERMANN, Arch. f. Pharm. **234**, 641 (1896). — SCHIMMEL & Co., Chem. Centralbl. **1900 II**, 970.

[6] KOSSMANN, Ann. **52**, 387 (1844). — BLEIBTREU, Ann. **59**, 177 (1846).

Aroma es bedingt. Seine synthetischen Bildungsweisen[1] sind S. 670—672 schon dargelegt. Cumarin bildet säulenförmige Krystalle, schmilzt[2] bei 67°, siedet bei 290—290·5°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich löslich und besitzt den charakteristischen, angenehmen Geruch, den man am Waldmeisterkraut wahrnimmt.

Cumarin wird für Parfümeriemischungen und als Zusatz für Schnupftabak gebraucht. Man gewinnt es im Grossen aus den getrockneten Blättern der Hirschzunge (Liatris odoratissima) — einer in Nordcarolina, Georgia, Florida wachsenden Pflanze. Diesem natürlichen Cumarin macht das synthetische Präparat erfolgreich Concurrenz, welches durch Condensation von Salicylaldehyd (S. 518) mit Malonsäure (Bd. I, S. 649) dargestellt wird[3]; vgl. die analoge Zimmtsäure-Synthese S. 606, 611.

Sehr interessant ist das Verhalten des Cumarins gegen Basen[4]; es vereinigt sich mit ihnen in der Wärme zu den Salzen einer im freien Zustand höchst unbeständigen und daher nicht isolirten Säure, welche man Cumarinsäure nennt. So wird es von kochendem Barytwasser gelöst und liefert eine Lösung, welche weder beim Erkalten Cumarin abscheidet noch beim Schütteln mit Aether an letzteren Cumarin abgiebt; aber schon durch Einleiten von Kohlensäure wird das Cumarin wieder vollständig in Freiheit gesetzt. Kocht man es einige Stunden mit verdünnter Natriumäthylatlösung und verdampft den Alkohol, so erhält man eine syrupdicke Masse, die an Aether ebenfalls kein Cumarin abgiebt, sich leicht in Wasser auflöst und mit Salzsäure wieder Cumarin liefert.

Wenn man indess das Cumarin mit concentrirter Kalilauge oder concentrirterer alkoholischer Natriumäthylatlösung längere Zeit kocht, so wird es aus der Lösung des so gewonnenen Alkalisalzes grösstentheils nicht mehr unverändert durch Salzsäure ausgefällt. Vielmehr erhält man jetzt eine um 1 Mol. Wasser reichere und beständige Säure, welche auch aus o-Diazozimmtsäure durch Kochen mit Wasser entsteht und demnach als o-Oxyzimmtsäure $OH{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH:CH{\cdot}CO_2H$ aufzufassen ist. Diese Säure, welche **Ortho-Cumarsäure**[5] genannt wird, zersetzt sich etwas oberhalb 200° unter Entwickelung von Kohlensäure; Cumarin konnte unter den Produkten ihrer Zersetzung durch Hitze nicht nachgewiesen werden. Dagegen wird sie in Cumarin glatt durch Digestion mit rauchender Bromwasserstoffsäure verwandelt; auch liefert ihr Acetylderivat $CH_3{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH:CH{\cdot}CO_2H$ beim Erhitzen Cumarin. Die

[1] Perkin, Ann. **147**, 230 (1868). Ber. **8**, 1599 (1875). — Tiemann u. Herzfeld, Ber. **10**, 283 (1877). — v. Pechmann, Ber. **17**, 932 (1884). — Reychler, Bull. [3] **17**, 515 (1897).

[2] Zwenger u. Dronke, Ann. **123**, 148 (1862).

[3] Knoevenagel, D. R.-Pat. Nr. 97 734, 97 735; Friedländer V, 906.

[4] Delalande, Ann. **45**, 333 (1843). — Williamson, Jb. **1875**, 587. — Fittig u. Ebert, Ann. **216**, 139 (1883).

[5] Zwenger, Ann. Suppl. **8**, 23 (1872). — Tiemann u. Herzfeld, Ber. **10**, 285 (1877). — E. Fischer u. Kuzel, Ann. **221**, 273 (1883). — Fittig u. Ebert, Ann. **226**, 351 (1884). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 277 (1889). — v. Miller u. Kinkelin, Ber. **22**, 1714 (1889). — Kunz-Krause, Arch. f. Pharm. **236**, 561 (1898).

Lösung ihrer Alkalisalze besitzt eine charakteristische grüne Fluorescenz. Durch Natriumamalgam wird sie zu Melilotsäure (S. 664) reducirt.

Diesen Erscheinungen bietet sich eine Erklärung[1], sobald man sich daran erinnert, dass die Zimmtsäure in zwei raumisomeren Formen (vgl. S. 604 ff.) auftreten kann, das Gleiche mithin auch für ihre Kernsubstitutionsprodukte zutrifft. Von den beiden Raumformeln der o-Oxyzimmtsäure:

$$\begin{matrix} H- & -CO\cdot OH \\ H- & -C_6H_4\cdot OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H- & -CO\cdot OH \\ OH\cdot C_6H_4- & -H \end{matrix}$$

cis- trans-

lässt die erste ohne Weiteres die Lactonbildung zu:

$$\begin{matrix} H- & -CO\cdot OH \\ H- & -C_6H_4\cdot OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} H- & -CO \\ H- & -C_6H_4\cdot O \end{matrix};$$

die zweite dagegen erfordert hierfür erst eine Umlagerung. Es liegt mithin nahe, die Cumarinsäure, welche leicht in Form von Salzen aus Cumarin entsteht und in freiem Zustand sofort wieder in Cumarin übergeht, als cis-o-Oxyzimmtsäure zu formuliren, die Cumarsäure, welche erst durch eingreifendere Behandlung mit Alkali aus dem Cumarin gebildet und durch einfache Einwirkung der Hitze nicht wieder in Cumarin zurückverwandelt wird, dagegen als trans-o-Oxyzimmtsäure. Die im Gegensatz zum Verhalten anderer o-Oxysäuren — z. B. der Melilotsäure (S. 664) — auffallende Leichtigkeit[2], mit welcher die Cumarinsäure in ihr Lacton übergeht, hat offenbar im Sinne dieser Anschauung ihre Ursache eben darin, dass die für die Wasserabspaltung günstige Configuration durch die Doppelbindung, welche sich zwischen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe befindet, fixirt ist, während die entsprechende Configuration bei gesättigten Verbindungen infolge der freien Drehbarkeit des Systems nur einen der möglichen Schwingungszustände darstellt (vgl. Bd. I, S. 83—85).

Da die Cumarinsäure selbst nicht darstellbar und demnach nicht analysirbar ist, und da auch die Reingewinnung der cumarinsauren Salze auf Schwierigkeiten stösst, so beruht die eben benutzte Voraussetzung, dass Cumarinsäure und Cumarsäure einander isomer sind, auf einer zwar sehr wahrscheinlichen, aber zunächst doch nicht sicher bewiesenen Annahme. Diese Annahme wird aber durch die Existenz beständiger und daher analysirbarer Derivate der beiden Formen zur Gewissheit.

Zunächst finden wir solche bei den Alkyläthersäuren[3] R·O·

[1] J. Wislicenus, Räumliche Anordnung d. Atome in organ. Molekülen. Abhandlungen d. sächs. Gesellsch. d. Wiss. XXIV (1887).

[2] Vgl. Hjelt, Ber. 27, 3331 (1894).

[3] Perkin, Jb. 1877, 793. Journ. Soc. 39, 409 (1881). — Bertram u. Kürsten, J. pr. [2] 51, 322 (1895).

$C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Die Aethersäuren, welche aus den cumarinsauren Salzen durch Alkylirung erhalten werden, sind verschieden von denjenigen, die bei der Alkylirung der cumarsauren Salze entstehen; so schmilzt die Aethyläthercumarinsäure $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ bei 101—102°, die gleich zusammengesetzte Aethyläthercumarsäure bei 132° bis 133°; auch die Salze der beiden Aethersäuren zeigen ganz verschiedene Eigenschaften. Die Aethyläthercumarinsäure (cis-Säure) kann indess durch Erhitzen (unter teilweiser Zersetzung) in die Aethyläthercumarsäure (trans-Säure) verwandelt werden. Letztere entsteht auch aus Aethylsalicylaldehyd $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ durch die Perkin'sche Reaction. Beide Säuren verhalten sich bei der Oxydation und Reduction ganz gleich; durch Oxydation liefern sie neben Wasser und Kohlensäure Aethylsalicylaldehyd und Aethyläthersalicylsäure, durch Reduction eine und dieselbe Aethyläthermelilotsäure $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Ferner erlangt die Cumarinsäure durch den Eintritt einer Nitrogruppe grössere Beständigkeit. Die aus dem o-Nitrocumarin:

```
        NO2
   /‾‾‾\/
  |     |—O·CO
   \___/    |
        \CH:CH
```

durch Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten entstehenden gut charakterisirbaren Alkalisalze der o-Nitrocumarinsäure[1] geben bei der Zersetzung mit Säuren die freie Säure, welche zwar schon bei längerem Stehen unter Wasser oder Weingeist, rasch beim gelinden Erhitzen in das o-Nitrocumarin zurückverwandelt wird, aber in luftrockenem Zustand beständig ist; sie kann daher als gleich zusammengesetzt mit der höher schmelzenden und beim Erhitzen mit Alkohol und Wasser unveränderlichen o-Nitrocumarsäure durch die Analyse nachgewiesen werden.

An den Methyläthern $NO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ dieser Nitrosäuren ist nun eine Beobachtung gemacht, welche zu Gunsten einer rein structurchemischen Deutung der Beziehungen zwischen Cumarinsäure und Cumarsäure im Sinne der Formeln:

```
      /O · C(OH)2                 /OH  CO·OH
C6H4<      |          und   C6H4<       |
      \CH:CH                      \CH==CH
   Cumarinsäure                 Cumarsäure
```

verwerthet wird. Die Methyläthernitrocumarinsäure wird nämlich schon durch Kochen mit verdünnter Sodalösung grösstentheils zum Natriumsalz der Nitrocumarinsäure verseift, während die Methyläthernitrocumarsäure

[1] v. Miller u. Kinkelin, Ber. 22, 1705 (1889).

unter den gleichen Bedingungen beständig ist. Dieser Unterschied würde in den Structurformeln:

$$NO_2\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l} O\cdot C(OH)(O\cdot CH_3)\\ CH:CH\end{array}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{ll} O\cdot CH_3 & CO\cdot OH\\ CH = & CH\end{array}\right.$$

infolge der verschiedenartigen Bindung der Methylgruppe in beiden Fällen eine sehr plausible Erklärung finden. Aber er ist auch auf Grund der Raumformeln:

$$\begin{array}{ll} H- & -CO\cdot OH\\ H- & -C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3\end{array} \qquad \begin{array}{rl} H- & -CO\cdot OH\\ CH_3\cdot O\cdot(NO_2)C_6H_3- & -H\end{array}$$

durchaus nicht unverständlich. Denn es ist bekannt, das Nitrogruppen die Verseifbarkeit von Phenoläthern erleichtern; in der cis-Configuration wird nun der Einfluss der Nitrogruppe auf die Methoxylgruppe durch die Nachbarschaft der gleichfalls negativen Carboxylgruppe verstärkt werden können, während in der trans-Configuration die Carboxylgruppe zu entfernt von der Methoxylgruppe steht, um diesen verstärkenden Einfluss ausüben zu können.

Durch Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid entsteht aus dem Cumarin das **Thiocumarin**[1] $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} O\cdot CS\\ CH:CH\end{array}\right.$, welches keinen besonders charakteristischen Geruch besitzt und durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali wieder in Cumarin zurückverwandelt wird. Während das Cumarin mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht reagirt, tritt das Thiocumarin mit diesen Agentien leicht unter Bildung von Cumaroxim

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} O\cdot C:N\cdot OH\\ CH:CH\end{array}\right. \quad \text{und Cumarphenylhydrazon} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} O\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH:CH\end{array}\right.$$

in Reaction.

Die **Meta-Cumarsäure**[2,3] (m-Oxyzimmtsäure) $OH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 191°) ist synthetisch aus m-Oxybenzaldehyd nach der PERKIN'schen Reaction und aus m-Diazozimmtsäure durch Verkochen erhalten, in der Natur oder als Abbauprodukt von Naturstoffen aber nicht beobachtet worden.

Dagegen findet sich die **Para-Cumarsäure**[3,4] (p-Oxyzimmtsäure)

---

[1] TIEMANN, Ber. **19**, 1661 (1886).

[2] TIEMANN u. LUDWIG, Ber. **15**, 2049 (1882). — RIBOHE, Ber. **22**, 2356 (1889).

[3] GABRIEL, Ber. **15**, 2297, 2301 (1882).

[4] HLASIWETZ, Ann. **136**, 31 (1865); **142**, 358 (1867). — TIEMANN u. HERZFELD, Ber. **10**, 65 (1877). — BARTH u. SCHREDER, Ber. **12**, 1259 (1879). — WILL, Ber. **18**, 1324 (1885); **20**, 299 (1887). — EIGEL, Ber. **20**, 2527 (1887). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 277 (1889). — v. MILLER u. KINKELIN, Ber. **22**, 1715 (1889). — M. BAMBERGER u. LANDSIEDL, Monatsh. **18**, 493, 508 (1897). — TSCHIRCH u. HILDEBRAND, Arch. f. Pharm. **234**, 698 (1896). — TSCHIRCH u. PEDERSEN, ebenda **236**, 203 (1898). — SCHIMMEL & Co., Chem. Centralbl. **1900 II**, 970. — H. MEYER, Monatsh. **22**, 433 (1901).

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 207°) — theils frei, theils esterartig gebunden — in manchen Harzen; auch entsteht sie aus dem Naringenin — einem Spaltungsprodukt des Glucosids „Naringin" — durch Kochen mit Alkali. Man gewinnt sie am besten aus der Cap-Aloë durch Kochen mit Kalilauge oder aus dem gelben Xanthorrhoea-Harz. Synthetisch ist sie — analog den stellungsisomeren Säuren — aus p-Oxybenzaldehyd bezw. aus p-Diazozimmtsäure erhältlich. Sie krystallisirt wasserhaltig in weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Während sie gegen Kalilauge sehr beständig ist, zersetzt sie sich beim Kochen in saurer wässeriger Lösung rasch unter Kohlensäureentwickelung, wobei sich ein Oel (p-Oxystyrol?) abscheidet.

Von den Dioxyzimmtsäuren $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ist wieder die 3.4-Dioxysäure, welche die Substituenten in der von der Natur so begünstigten Protokatechusäurestellung (vgl. S. 642—643) enthält, nebst ihren beiden isomeren Methyläthersäuren:

OH—C_6H_3(OH)—CH : CH—CO_2H
Kaffeesäure

OH—C_6H_3($O \cdot CH_3$)—CH : CH—CO_2H
Ferulasäure

$CH_3 \cdot O$—C_6H_3(OH)—CH : CH—CO_2H
Hesperetinsäure

durch ihre Beziehungen zu Naturstoffen ausgezeichnet.

Kaffeesäure[1] entsteht aus Kaffeegerbsäure beim Kochen mit Kalilauge; sie findet sich im Schierling und im Ueberwallungsharz von Coniferen; synthetisch wurde sie durch Anwendung der Perkin'schen Reaction auf den Protokatechualdehyd erhalten. Andererseits liefert sie in der Kalischmelze wiederum Protokatechusäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Blättchen und ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen auf 200° spaltet sie die Carboxylgruppe quantitativ als Kohlensäure ab, wobei eine braune amorphe Masse zurückbleibt, die bei der Vacuumdestillation sich unter reichlicher Bildung von Brenzcatechin zersetzt. Die Lösungen der Kaffeesäure geben mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, die auf Sodazusatz in rothviolett umschlägt (vgl. S. 411).

---

[1] Hlasiwetz, Ann. **142**, 221, 354 (1867). — Tiemann u. Nagai, Ber. **11**, 652, 656 (1878). — A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1922 (1884). — M. Bamberger, Monatsh. **12**, 441 (1891). — M. Bamberger u. Landsiedl, Monatsh. **18**, 502 (1897). — Kunz-Krause, Arch. f. Pharm. **231**, 629 (1893). Ber. **30**, 1617 (1897).

Ferulasäure[1,2] findet sich in der Asa foetida — dem Harz von Ferula-Arten — zum kleinen Theil frei, in sehr reichlicher Menge an einen Harzalkohol esterartig gebunden, ferner im Ueberwallungsharz der Schwarzföhre und im Umbelliferen-Opoponax; synthetisch entsteht sie aus dem Vanillin (S. 521) durch die PERKIN'sche Reaction. Sie krystallisirt aus Wasser in Prismen, schmilzt bei 168—169°, und ist in heissem Wasser schwer löslich.

Hesperetinsäure[3] (Isoferulasäure) entsteht aus dem Hesperetin — dem Spaltungsprodukt des Glucosids „Hesperidin" — durch Einwirkung von Alkali, aus der Kaffeesäure durch partielle Methylirung. Sie schmilzt bei 228° und zersetzt sich, etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung eines Körpers [Hesperetol, $(CH_3\cdot O)(OH)C_6H_3\cdot CH:CH_2$], dessen Geruch zugleich an den des Styrols und Guajacols erinnert. Oxydirt man sie in Form ihrer Acetverbindung $(CH_3O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$, so erhält man Isovanillinsäure (S. 643) in Uebereinstimmung mit der in obiger Formel (S. 677) angenommenen Stellung der Substituenten.

Die 2.4-Dioxyzimmtsäure:

$$HO-C_6H_3(OH)-CH:CH\cdot CO_2H$$

ist die **Umbellsäure**, deren Lacton $OH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ |\\ O\cdot CO\end{matrix}\right.$ — das **Umbelliferon**[2,4] (Oxycumarin) — bei der trockenen Destillation der meisten Umbelliferen-Harze entsteht und leicht durch Destillation des Galbanum-Harzes gewonnen werden kann. Synthetisch erhält man es aus dem Resorcin direct nach der PECHMANN'schen Aepfelsäurereaction (s. die Gleichung auf S. 671) oder indirect, indem man das Resorcin nach der REIMER-TIEMANN'schen Reaction (S. 516) in Resorcylaldehyd $(OH)_2C_6H_3\cdot CHO$ verwandelt und diesen der PERKIN'schen Reaction unterwirft. Die letztere Bildungsweise ist entscheidend für die Auswahl der beiden Formeln, welche für das Umbelliferon in Folge seiner Beziehungen zum Resorcin und seiner Lactonnatur überhaupt möglich sind:

---

[1] HLASIWETZ u. BARTH, Ann. **138**, 64 (1866). — TIEMANN u. NAGAI, Ber. **9**, 54, 416 (1876); **11**, 646 (1878). — ULRICH, Jb. **1885**, 2092. — M. BAMBERGER, Monatsh. **12**, 452 (1891). — TSCHIRCH u. KNITL, Arch. f. Pharm. **237**, 258 (1899).

[2] TSCHIRCH u. POLÁSEK, Arch. f. Pharm. **235**, 125 (1897).

[3] ED. HOFFMANN, Ber. **9**, 686 (1876). — TIEMANN u. NAGAI, Ber. **11**, 654 (1878). — TIEMANN u. WILL, Ber. **14**, 955 (1881).

[4] SOMMER, Jb. **1859**, 578. — ZWENGER, Ann. **115**, 15 (1860). — HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. **139**, 99 (1866). — TIEMANN u. REIMER, Ber. **12**, 993 (1879). — TIEMANN u. PARRISIUS, Ber. **13**, 2370 (1880). — POSEN, Ber. **14**, 2744 (1881). — v. PECHMANN, Ber. **17**, 932 (1884). Ann. **264**, 284 (1891). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 277 (1889). — CONRADY, Arch. f. Pharm. **232**, 98 (1893). — GRIMAUX, Compt. rend. **121**, 90 (1895). — TSCHIRCH u. KNITL, Arch. f. Pharm. **237**, 270 (1899).

I. OH—C_6H_3(—CH:CH)(—O——CO)   II. (OH)C_6H_3(—CH:CH)(—O——CO) ,

zu Gunsten der Formel I; denn der hierbei benutzte Resorcylaldehyd liefert durch Methylirung einen Dimethoxybenzaldehyd, $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$, der auch aus Resorcinmonomethyläther durch folgeweise Behandlung nach der Reimer-Tiemann'schen Reaction und Methylirung:

a) $C_6H_4\langle{}^{OH}_{O \cdot CH_3}$ b) $CHO \cdot C_6H_3\langle{}^{OH}_{O \cdot CH_3}$ c) $CHO \cdot C_6H_3\langle{}^{O \cdot CH_3}_{O \cdot CH_3}$

erhalten werden kann; das Zwischenprodukt b dieser Stufenfolge aber erweist sich als ein Derivat des Para-Oxybenzaldehyds:

OH—C_6H_3(—CHO)($O \cdot CH_3$)

dadurch, dass es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich in Ammoniak farblos löst (vgl. S. 517).

Umbelliferon krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 225°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in ca. 100 Th. siedendem Wasser; seine Lösung in Wasser, Alkalien, wie auch in conc. Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht es in die Umbellsäure über, welche leicht in harzartige Produkte zersetzt wird. — Der Methyläther des Umbelliferons $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{O \cdot CO}$ (Schmelzpunkt 117—118°) ist das **Herniarin**[1], welches sich im Bruchkraut (Herniaria hirsuta) findet.

Auch Derivaten der Trioxyzimmtsäuren $(OH)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ begegnen wir in der Natur. Die der Gallussäure (S. 647) in der Substituentenstellung entsprechende 3.4.5-Trioxysäure

$(OH)_3C_6H_2$—$CH:CH \cdot CO_2H$

ist die Stammsubstanz der **Sinapinsäure**[2] (Schmelzpunkt 191—192°)

[1] Barth u. Herzig, Monatsh. **10**, 161 (1889).

[2] v. Babo u. Hirschbrunn, Ann. **84**, 19 (1852). — Remsen u. Coale, Am. chem. Journ. **6**, 50 (1884). — Gadamer, Arch. f. Pharm. **235**, 102, 570 (1897). Ber. **30**, 2330 (1897).

welch' letztere als ihr 3.5-Dimethyläther $(CH_3 \cdot O)_2(OH)C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ erkannt ist. Die Sinapinsäure entsteht aus dem Senfalkaloïd, Sinapin, durch Kochen mit Alkalien; ihre Constitution:

$CH_3 \cdot O$, OH—, $CH_3 \cdot O$ — C_6H_2 —$CH : CH \cdot CO_2H$

ergiebt sich daraus, dass sie, in Form ihrer Acetylverbindung oxydirt, Syringasäure (S. 651) liefert.

Die 2.3.4-Trioxyzimmtsäure, welche die drei Hydroxylgruppen gleichfalls in der Pyrogallolstellung enthält, entsteht in Form ihres Lactons (eines Dioxycumarins):

OH—, OH — C_6H_2 —CH:CH, —O——CO

— des **Daphnetins**[1] — bei der Spaltung des Glucosids „Daphnin" durch Säuren oder Fermente. Seine Constitution ist durch Synthese festgestellt: es entsteht sowohl aus Pyrogallol durch die PECHMANN'sche Aepfelsäurereaction (S. 671) wie aus Pyrogallolaldehyd $(OH)_3C_6H_2 \cdot CHO$ durch die PERKIN'sche Reaction. Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 256° und entwickelt beim Erhitzen einen angenehmen, cumarinartigen Geruch; von Alkalien wird es mit rothgelber Farbe aufgenommen; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda in Roth umschlägt (vgl. S. 411).

Stellungsisomer mit dem Daphnetin ist das **Aesculetin**[2] — ein Dioxycumarin, welches sich vom Oxyhydrochinon ableitet und höchstwahrscheinlich die Constitution:

OH, OH— — C_6H_2 —CH:CH, —O——CO

besitzt. Es ist das Spaltungsprodukt des in der Rosskastanienrinde vorkommenden Glucosids „Aesculin" durch Säuren oder Fermente, findet sich in kleiner Menge auch frei in der Kastanienrinde, ferner im Samen

[1] ZWENGER, Ann. **115**, 8 (1860). — v. PECHMANN, Ber. **17**, 933 (1884). — WILL u. JUNG, Ber. **17**, 1081 (1884). — GATTERMANN u. KOEBNER, Ber. **32**, 287 (1899).

[2] ROCHLEDER u. SCHWARZ, Ann. **87**, 188 (1853). — ZWENGER, Ann. **90**, 68 (1854). — ROCHLEDER, Jb. **1863**, 589. — C. LIEBERMANN u. KNIETSCH, Ber. **13**, 1590 (1880). — TIEMANN u. WILL, Ber. **15**, 2072 (1882). — TAHARA, Ber. **23**, 3347 (1890). — GATTERMANN u. KOEBNER, Ber. **32**, 288 (1899). — LIEBERMANN u. WIEDERMANN, Ber. **34**, 2608 (1901).

von Euphorbia Lathyris. Synthetisch ist es aus Oxyhydrochinon erhalten, indem dasselbe nach einer neuerdings von GATTERMANN entdeckten Reaction durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure in Gegenwart von Chlorzink in Oxyhydrochinonaldehyd übergeführt und letzterer dann der PERKIN'schen Reaction unterworfen wurde. Da bei der erwähnten Reaction die Aldehydgruppe, soweit bisher beobachtet wurde, stets in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe tritt, so besitzt der Oxyhydrochinonaldehyd höchstwahrscheinlich die Formel:

$$(OH)_3C_6H_2\cdot CHO \quad (\text{OH, OH, CHO, OH am Benzolring}),$$

woraus sich für das Aesculetin die oben angegebene Formel ergiebt. Aesculetin krystallisirt aus Wasser in Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 268° unter Zersetzung und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich, fast unlöslich in Aether; die wässrige Lösung fluorescirt schwach blau, wird von Eisenchlorid grün gefärbt und durch Bleiacetat gelb gefällt; Kalilauge löst das Aesculetin mit gelbrother Farbe. — Ein Methyläther des Aesculetins $(CH_3\cdot O)(OH)C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ |\\ O-CO\end{matrix}\right.$ findet sich in der Atropa Belladonna, der Scopoliawurzel und anderen Pflanzen der Familie der Solanaceen, der Wurzel von Getsemium sempervirens und entsteht durch Spaltung des Glucosids „Scopolin“. Die Substanz wird **Chrysatropasäure** oder **Scopoletin**[1] genannt, krystallisirt aus Essigäther in Nadeln, schmilzt bei 204°, zeigt in wässriger und alkoholischer Lösung — besonders nach Zusatz von wenig Alkali — eine prächtige blaue Fluorescenz und liefert durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Aesculetin.

Als Derivat einer Tetraoxyzimmtsäure sei das Fraxetin — Näheres vgl. im 4. Buch — genannt, welches den Methyläther $(CH_3\cdot O)(OH)_2C_6H\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ |\\ O-CO\end{matrix}\right.$ eines Trioxycumarins von noch nicht sicher bekannter Substituentenstellung darstellt.

Im Vorhergehenden sind ausschliesslich Oxyderivate der Zimmtsäure geschildert — Verbindungen also, welche in den Benzolkern eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende, ungesättigte Seitenkette eingefügt enthalten.

[1] EYKMAN, Rec. trav. chim. 3, 171 (1883). — KUNZ-KRAUSE, Jb. **1885**, 1810. Arch. f. Pharm. **236**, 542 (1898); **237**, 13 (1899). — TAKAHASHI, Chem. Centralbl. **1888**, 1364. — E. SCHMIDT, Arch. f. Pharm. **228**, 435 (1890); **236**, 324 (1898).

Homologe der Oxyzimmtsäuren, welche in der Seitenkette methylirt sind, wie $OH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH(CH_3)\cdot CO_2H$, können aus Oxyaldehyden durch die PERKIN'sche Reaction unter Anwendung von Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium gewonnen werden. Sie besitzen an sich wenig Interesse, haben indess in Form ihrer Aethersäuren als Zwischenglieder bei der Synthese des Anethols, Isoeugenols und Isosafrols (vgl. S. 433, 435, 436) nützliche Verwendung gefunden.

Unter den Oxysäuren, welche die Carboxylgruppe vom Benzolkern durch eine längere, ungesättigte Seitenkette getrennt enthalten, sind die folgenden drei Säuren:

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3-CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\ (?),$$

α-Hydropiperinsäure

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3-CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H,$$

β-Hydropiperinsäure

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3-CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$$

Piperinsäure

durch ihre Beziehungen zum Pfeffer-Alkaloïd „Piperin" und in theoretischer Hinsicht bemerkenswerth. Da die Hydropiperinsäuren, welche in der Seitenkette eine Doppelbindung enthalten, aus der zwei Doppelbindungen aufweisenden Piperinsäure entstehen, so sei zunächst die letztere Säure besprochen.

Die **Piperinsäure**[1] wurde von v. BABO und KELLER bei der Spaltung des Piperins entdeckt; sie entsteht aus dem Piperin neben Piperidin durch Kochen mit alkoholischem Kali; synthetisch ist sie von LADENBURG und SCHOLTZ aus dem Piperonylakroleïn (vgl. S. 524) $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CHO$ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach der PERKIN'schen Reaction gewonnen. Durch diese Synthese ist die obige Structurformel einer Methylendioxy-Cinnamenylakrylsäure (vgl. S. 617), welche von FITTIG und MIELCK aus dem Verhalten der Säure abgeleitet war, sicher erwiesen. Die Piperinsäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche sich am Licht rasch gelb färben, schmilzt bei 215°, ist in Wasser beinahe unlöslich, in kaltem Alkohol wenig

[1] v. BABO u. KELLER, Jb. **1857**, 518. — STRECKER, Ann. **105**, 318 (1858); **118**, 280 (1860). — FITTIG u. MIELCK, Ann. **152**, 28 (1869); **172**, 134 (1874). — DOEBNER, Ber. **23**, 2375 (1890). — LADENBURG u. SCHOLTZ, Ber. **27**, 2958 (1894). — SCHOLTZ, Ber. **28**, 1190 (1895). — H. MEYER, Monatsh. **22**, 800 (1901).

löslich; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie in sehr feinen Nadeln; mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine blutrothe Färbung. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie Piperonal, Piperonylsäure und Traubensäure (vgl. Bd. I, S. 814).

Wenn man die Piperinsäure mit Natriumamalgam reducirt, so erhält man je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene **Hydropiperinsäuren**[1] $C_{12}H_{12}O_4$. Lässt man die Temperatur nicht zu hoch steigen und sorgt dafür, dass während der Reduction das freie Alkali abgestumpft wird, so entsteht die α-Säure (Schmelzp. 78°); reducirt man aber in stark alkalischer Lösung, so erhält man die β-Säure (Schmelzp. 130—131°). Die beiden Hydropiperinsäuren unterscheiden sich in ihrem Verhalten sehr wesentlich. Die β-Säure wird von Natriumamalgam allmählich unter Addition von zwei Wasserstoff-Atomen in die gesättigte Piperhydronsäure $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ übergeführt, die α-Säure von Natriumamalgam nicht verändert. Umgekehrt addirt die α-Säure Brom an der Doppelbindung zu einem Dibromid, während bei der β-Säure Brom nur substituirend auf den Benzolkern wirkt. Die α-Säure kann in die β-Säure durch Erwärmen mit Natronlauge umgelagert werden.

Ueber die Structur der β-Säure giebt die Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat sicheren Aufschluss. Es entsteht eine Dioxypiperhydronsäure $C_{12}H_{12}O_4(OH)_2$ und Methylenhydrokaffeesäure $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; aus dem Auftreten der letzteren Säure folgt, dass die beiden dem Benzolkern zunächst stehenden C-Atome an der Doppelbindung nicht betheiligt sind, die Formel der β-Hydropiperinsäure mithin $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ ist; hiermit im Einklang steht das Verhalten der gleichzeitig entstehenden Dioxysäure $C_{12}H_{12}O_4(OH)_2$, welche, der Formel einer α-β-Dioxysäure $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ entsprechend, keine Neigung zur Lactonbildung zeigt. Die α-Hydropiperinsäure dagegen liefert bei der Oxydation eine Dioxysäure $C_{12}H_{12}O_4(OH)_2$, welche leicht in ein Oxylacton übergeht und demnach eine Hydroxylgruppe in der γ-Stellung enthält; mit diesem Befund sind die beiden Formeln:

---

[1] Foster, Ann. **124**, 117 (1862). — Fittig u. Mielck, Ann. **152**, 56 (1869); **172**, 158 (1874). — Fittig u. Remsen, Ann. **159**, 140 (1871). — Lorenz, Ber. **14**, 787 (1881). — Fittig u. Buri, Ann. **216**, 171 (1883). — Fittig u. Weinstein, Ann. **227**, 31 (1885). — Regel, Ber. **20**, 414 (1887).

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

und

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

vereinbar, denen für die α-Hydropiperinsäure die beiden Möglichkeiten:

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

und

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

entsprechen. Die zweite Formel hat den grösseren Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, da bei ihrer Annahme die Umlagerung der α- in β-Hydropiperinsäure durch Alkali als ein specieller Fall des allgemein unter diesen Bedingungen beobachteten Ueberganges von β-γ- in α-β-ungesättigte Säuren (vgl. Bd. I, S. 494—495, 508, 696; Bd. II, Th. I, S. 699) erscheint. Auch ist die erste Formel aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil für eine Säure dieser Constitution in Rücksicht auf das Verhalten der β-Benzylidenpropionsäure (S. 615) eine so leichte Verschiebung der Doppelbindung durch Alkali nicht zu erwarten ist.

Es ist demnach für die α-Hydropiperinsäure die Formel $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ zwar noch nicht ganz sicher bewiesen, aber doch bei Weitem die wahrscheinlichste[1]. Nimmt man

[1] Durchaus analog liegen die Verhältnisse bei den Phenylpentensäuren $C_{11}H_{12}O_2$, welche aus der Cinnamenylakrylsäure (S. 617) $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$, die ja als Stammsubstanz der Piperinsäure angesehen werden kann, entstehen (vgl.: Fittig u. E. Mayer, Ann. **268**, 50 (1892). — Fittig u. Stern, ebenda 86, 92. — Fittig u. Th. Hoffmann, Ann. **283**, 308 (1894). — Fittig u. Perrin, ebenda 318. — Fittig u. E. Mayer, ebenda 337). Das Verhalten der durch Reduction zunächst gebildeten Säure schliesst sich zwar ganz dem Verhalten von Säuren, die als β-γ-ungesättigte Säuren sicher erkannt sind, an, bietet aber kein durchaus entscheidendes Argument zur Auswahl zwischen den Formeln 1) und 2):

1) $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ 2) $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$;

durch Umlagerung mit Natronlauge entsteht aus ihr eine Säure, für welche die Formel 3):

3) $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$

auf Grund ihres Verhaltens nicht zweifelhaft sein kann. Die Formel 1) wird für die direct entstehende Hydrocinnamenylakrylsäure auch dadurch unwahrscheinlich, dass eine neuerdings synthetisch erhaltene Säure, welcher nach ihrer Bildungsweise sicher die Structur der Formel 1) zukommt, andere Eigenschaften und anderes Verhalten zeigt [Fichter u. Bauer, Ber. 31, 2003 (1898)]; da indess jede der obigen Formeln zwei raumisomere Configurationen zulässt, so wird auch durch die Entdeckung dieser dritten Säure die Frage nicht zum endgültigen Abschluss gebracht.

diese Formel an, so erscheint die Bildung der α-Hydropiperinsäure aus Piperinsäure als das älteste Beispiel jener merkwürdigen, anscheinend allgemein gültigen Erscheinung[1] (vgl. Bd. I, S. 518, 696; ferner im Abschnitt C des 2. Buchs die Hydroderivate der Terephtalsäure), dass bei einem System benachbarter Doppelbindungen („conjugirtes System"):

$$>C=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=C<$$

die Addition von 2 H-Atomen nicht an einer einzelnen Doppelbindung, sondern an den Enden des Systems unter Aufhebung beider Doppelbindungen und Erzeugung einer neuen in der Mitte:

$$>CH-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CH<$$

erfolgt.

Diese interessante Erscheinung, welche auf Grund unserer gewöhnlichen Structurformeln durchaus nicht vorauszusehen war, vielmehr bei Betrachtung derselben als höchst unerwartet bezeichnet werden muss, hat im Verein mit anderen Eigenthümlichkeiten der ungesättigten Verbindungen Thiele[2] neuerdings zur Aufstellung und Verfolgung einer neuen Anschauung über die Natur der ungesättigten Verbindungen (vgl. Bd. I, S. 427 ff.) geführt. Thiele nimmt an, dass die sogenannte „Doppelbindung" zwar durch je zwei Affinitäten der beiden betheiligten Atome vermittelt wird, dass aber die Kraft dieser Affinitäten nicht völlig verbraucht ist, vielmehr an jedem der Atome noch ein Affinitätsrest — eine Partialvalenz — übrig bleibt. Man kann dies etwa durch die Schreibweise:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C \;\vdots\!\!:\!:\!:\!:\!\vdots\; C<\!\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

versinnlichen, wobei die nach aussen gerichteten punktirten Striche die „Partialvalenzen" bedeuten. Auf dem Vorhandensein dieser unbefriedigten Partialvalenzen beruht eben das Additionsvermögen der Verbindungen, deren Molecüle mehrfache Bindungen enthalten. Den Additionsvorgang hat man sich so vorzustellen, dass der Addend zuerst die Partialvalenz und dann einen vollen Affinitätsbetrag für sich beansprucht, z. B.:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C \;\vdots\!:\!:\!:\!:\!\vdots\; C<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\underset{Br}{\overset{}{C}} \;:\!:\!:\; \underset{Br}{C}<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\underset{Br}{\overset{}{\underset{|}{C}}}-\underset{Br}{\underset{|}{C}}<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}.$$

Durch das oben hervorgehobene Verhalten eines Systems conjugirter Doppelbindungen wird man nun zu der weiteren Annahme geführt, dass bei directer

[1] Vgl.: Baeyer, Ann. **251**, 278 (1889). — Baeyer u. Rupe, Ann. **256**, 1 (1889). — Fittig, Ber. **24**, 85 (1891). — Erlenmeyer jun., Ann. **316**, 43 (1901). — Vgl. dagegen: Doebner, Ber. **35**, 1140 (1902).

[2] Ann. **306**, 87 (1899).

Nachbarschaft zweier Doppelbindungen die inneren Partialvalenzen sich ausgleichen können, was durch das Schema

$$\underset{1}{R_2C}\cdots\underset{2}{\overset{R}{C}}-\underset{3}{\overset{R}{C}}\cdots\underset{4}{CR_2}$$

ausgedrückt werden kann. Es ist dadurch zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 gewissermaassen auch eine Doppelbindung entstanden, welche aber von den gewöhnlichen Doppelbindungen sich durch das Fehlen von unbefriedigten Partialvalenzen an den betheiligten Atomen unterscheidet, daher an diesen Atomen kein Additionsbestreben bedingt und demgemäss als „inactive" Doppelbindung bezeichnet werden kann. Unbefriedigte Affinitätsbeträge sind im obigen System nur an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 vorhanden; an diesen Stellen erfolgt mithin die Addition; durch die Addition aber werden an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 die Affinitätsbeträge frei, welche vorher durch die Doppelbindungen nach 1 und 4 beansprucht waren, und es geht mithin die inactive Doppelbindung in eine gewöhnliche active, mit Partialvalenzen versehene Doppelbindung über:

$$R_2C\cdots\overset{R}{C}-\overset{R}{C}\cdots CR_2 + H_2 = R_2HC-\overset{R}{C}\cdots\overset{R}{C}-CR_2H\,.$$

Vom stereochemischen Standpunkte aus haben Knoevenagel[1] und Erlenmeyer jun.[2] das Verhalten conjugirter Doppelbindung discutirt.

Auf Grund der Thiele'schen Anschauungen kann man auch ein Verständniss für die oben beim Beispiele der Hydropiperinsäure von Neuem erwähnte Tendenz der β-γ-ungesättigten Säuren zum Uebergang in α-β-ungesättigte Säuren gewinnen. In den ersteren sind zwei Doppelbindungen — eine zwischen C und C, die zweite im Carboxyl zwischen C und O — durch ein Methylenradical getrennt:

$$R_2C\cdots\overset{H}{C}-CH_2-\overset{OH}{C}\cdots O\,,$$

demnach vier Partialvalenzen frei; in den letzteren dagegen sind die beiden Doppelbindungen benachbart:

$$R_2HC-\overset{H}{C}\cdots\overset{H}{C}-\overset{OH}{C}\cdots O\,,$$

demnach nur zwei Partialvalenzen frei. Das erste System ist also weniger gesättigt als das zweite und wird daher ein Bestreben besitzen, in das zweite, durch vollkommeneren Ausgleich der Affinitäten ausgezeichnete System überzugehen.

[1] Ann. 311, 213 (1900). — Vgl. dazu Thiele, ebenda, 248.
[2] Ann. 316, 71 (1901). — Vgl. dagegen: Thiele, Ann. 319, 140 (1801).

Siebenunddreissigstes Kapitel.

Alkoholsäuren und Phenolalkoholsäuren.

Die aromatischen Alkoholsäuren — Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem Molecül zugleich Carboxylgruppen und „alkoholisch" gebundene, also in Seitenketten befindliche Hydroxylgruppen enthalten, — werden zweckmässig in zwei Klassen gesondert. Die erste Klasse umfasst solche Alkoholsäuren, bei denen die Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen zu einer und derselben Seitenkette gehören, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H, \quad C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H,$$
$$C_6H_5\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H;$$

der zweiten Klasse gehören diejenigen Alkoholsäuren an, welche die Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen auf verschiedene Seitenketten vertheilt enthalten, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_2\cdot OH\end{cases}.$$

Man wird von vornherein erwarten, dass die Glieder der ersten Klasse in ihren Bildungs- und Umwandlungs-Reactionen den aliphatischen Oxysäuren von analoger Stellung der Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe grösstentheils entsprechen werden; denn sie sind ja nichts anderes als Phenylderivate dieser Säuren. Dagegen treten bei den Säuren der zweiten Klasse eigenartigere Verhältnisse hervor.

Unter den aromatischen Alkoholsäuren finden wir im Vergleich zur Gruppe der Phenolcarbonsäuren nur eine verhältnissmässig geringe Zahl von Verbindungen, welche zum Lebensprocess in Beziehung stehen (vgl. Mandelsäure S. 690, Tropasäure S. 692—693). Es sind vielmehr rein synthetische Untersuchungen, welche weitaus das Meiste zur Kenntniss dieser Gruppe herbeigeschafft haben.

Im Anschluss an die beiden eben bezeichneten Klassen der Alkoholsäuren werden im dritten Abschnitt dieses Kapitels die Phenolalkoholsäuren besprochen — d. h. solche Säuren, welche sowohl alkoholische Hydroxylgruppen wie auch Phenol-Hydroxylgruppen enthalten, z. B.:

$$OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CH_2\cdot OH\\CO\cdot OH\end{cases}.$$

I. Alkoholsäuren, deren Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen einer und derselben Seitenkette angehören.

Die **Phenylglykolsäure**[1] $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ ist die denkbar einfachste Säure dieser Art. Sie wird gewöhnlich **Mandelsäure** genannt,

[1] Ausser den im Folgenden citirten Abhandlungen vgl.: Schotten, Ztschr. f. physiol. Chem. 8, 68 (1883). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. 3, 272 (1889). —

da ihre Entdeckung durch WINCKLER[1] beim Erhitzen von „Bittermandelwasser" mit Salzsäure erfolgte. Das Bittermandelwasser ist das Destillat, welches man erhält, wenn man bittere Mandeln — zerrieben und ausgepresst — mit Wasser stehen lässt, dann destillirt und das Uebergehende in Alkohol auffängt. Es enthält die flüchtigen Produkte, welche bei der Spaltung des Amygdalins durch das gleichzeitig in den Mandeln vorkommende Ferment „Emulsin" entstehen (vgl. Bd. I, S. 1000 und Bd. II, Th. I, S. 481), — d. h. Blausäure und Benzaldehyd; doch sind diese beiden Spaltungsprodukte im Bittermandelwasser grösstentheils mit einander wieder zum Benzaldehydcyanhydrin zusammengetreten:

$$C_6H_5\cdot CHO + HCN = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN.$$

Dieses Vereinigungsprodukt aber ist nichts anderes als das Mandelsäurenitril (vgl. S. 691), und jener Process, der zur Entdeckung der Mandelsäure führte, beruht mithin auf der Verseifung des Mandelsäurenitrils:

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN + 2H_2O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot OH + NH_3.$$

Es ist also die in der Fettreihe schon so häufig erwähnte „Cyanhydrinreaction" (vgl. Bd. I, S. 740—741), welcher die erste Beobachtung der Mandelsäure zu verdanken war. Auch heute gründet sich die Darstellung[2] der Säure am zweckmässigsten auf diese Reaction; nur geht man heute natürlich nicht vom Bittermandelwasser, sondern vom technischen Benzaldehyd (S. 481) aus.

Darstellung von Mandelsäure: Man schüttelt 15 g Benzaldehyd mit ca. 50 ccm conc. Natriumbisulfitlösung, wodurch ein Krystallbrei der Bisulfitverbindung $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ entsteht, saugt die letztere scharf ab, wäscht sie mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Aether, verrührt sie darauf mit wenig Wasser zu einem dicken Brei und fügt eine Lösung von 12 g Cyankalium in 15 g Wasser zu. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des öligen Mandelsäurenitrils erfolgt, das man nun durch Ausäthern und Wiederverdampfen des Aethers dem Reactionsgemisch entzieht. Zur Verseifung dampft man es mit dem 3—4 fachen Volum concentrirter Salzsäure bis zur beginnenden Krystallabscheidung auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtrirt von eventuell noch suspendirtem Oel ab und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Die beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende, auf dem Wasserbade getrocknete Mandelsäure reinigt man durch Krystallisation aus Benzol.

Von sonstigen Bildungsweisen der Mandelsäure ist erwähnenswerth die Entstehung durch Einwirkung von Alkali auf Benzoylformaldehyd[3] (vgl. S. 496):

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CHO + H_2O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot OH;$$

REISSERT u. KAYSER, Ber. 23, 3701 (1890). — WALDEN, Ber. 28, 1295 (1895). — E. FISCHER u. SPEIER, Ber. 28, 3254 (1895). — H. MEYER, Monatsh. 22, 441 (1901).

[1] Ann. 4, 246 (1832); 18, 310 (1836). — Vgl. dazu LIEBIG, Ann. 18, 319.

[2] LUGININ u. NAQUET, Ann. 139, 299 (1866). — WALLACH, Ann. 193, 38 (1878). — PAPE, Cöthener Chem.-Ztg., 20, 90 (1896).

[3] v. PECHMANN, Ber. 20, 2905 (1887). — MÜLLER u. v. PECHMANN, Ber. 22, 2558 (1889).

auf die gleiche Reaction zurückzuführen ist die Umwandlung von Dibromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr_2$ in Mandelsäure durch Kalilauge[1]. Aus Phenylglyoxylsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ (S. 721—722) entsteht Mandelsäure, wie vorauszusehen, durch Reduction mit Natriumamalgam[2]; dieser Process ist wichtig für die Gewinnung von Kernhomologen der Mandelsäure, da die Kernhomologen der Phenylglyoxylsäure leicht zugängliche Verbindungen sind (vgl. S. 490, 719—721).

Die Mandelsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom: $C_6H_5 \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CO_2H$. Die Verbindung, welche nach den eben besprochenen Bildungsweisen synthetisch gewonnen wird, ist natürlich inactiv; sie stellt eine racemische[3,4] Modification dar, welche man zur Unterscheidung von den optisch activen Modificationen (s. u.) auch als „**Para-Mandelsäure**" bezeichnet. Sie krystallisirt gut aus Benzol, schmilzt bei 118—119°, siedet unter 8 mm Druck fast unzersetzt bei ca. 200° und löst sich bei 20° in ca. 6 Th. Wasser; K = 0.043.

Zur Spaltung[4,5] der Para-Mandelsäure konnte von den drei classischen Methoden, die Pasteur zur Zerlegung der Traubensäure gebrauchte (vgl. Bd. I, S. 808), die erste — auf dem freiwilligen Zerfall eines Salzes in die entgegengesetzten, durch hemiëdrische Flächen sich kenntlich machenden Formen beruhend — bislang nicht nutzbar gemacht werden. Wohl aber führen die beiden anderen zum Ziele, wie zuerst Lewkowitsch zeigte. Aus einer wässrigen Lösung des Cinchoninsalzes der inactiven Säure krystallisirt zunächst rechtsmandelsaures Cinchonin; und es gelingt leicht[4], sich auf diesem Wege Rechtsmandelsäure zu verschaffen; aus der Mutterlauge kann man linksmandelsaures Cinchonin gewinnen. Lässt man in einer, mit Nährsalzen versetzten Lösung der inactiven Säure sich eine Cultur von Penicillium glaucum entwickeln, so wird der linksdrehende Theil vom Pilz verzehrt, während der rechtsdrehende übrig bleibt. Diesen Spaltungsmethoden haben neuerdings Marckwald und Mac Kenzie eine neue hinzugefügt, welche von grossem theoretischen Interesse ist. Sie veresterten racemische Mandelsäure unvollständig mit einem optisch activen Alkohol — dem l-Menthol — und fanden, dass der unveresterte Theil linksdrehend ist; es ergiebt sich daraus, dass die d-Mandelsäure sich rascher mit dem l-Menthol verestert als die l-Mandelsäure. Vergegenwärtigt man sich, dass die beiden Ester, welche aus einem und demselben optisch activen Alkohol mit der d- und l-Säure entstehen, in den räumlichen Entfernungen der einzelnen Molecültheile von einander erhebliche Unterschiede zeigen müssen, so erscheint von

[1] Engler u. Wöhrle, Ber. **20**, 2201 (1887).
[2] Claisen, Ber. **10**, 847 (1877).
[3] Vgl.: Walden, Ber. **29**, 1700 (1896). — Adriani, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 468 (1900). — Schlossberg, Ber. **33**, 1086 (1900).
[4] Rimbach, Ber. **32**, 2385 (1899).
[5] Lewkowitsch, Ber. **16**, 1568, 2722 (1883). — W. Marckwald u. Mac Kenzie, Ber. **32**, 2130 (1899); **34**, 469 (1901). — Mac Kenzie, Journ. Soc. **75**, 964 (1899).

vornherein eine Verschiedenheit in der Bildungsgeschwindigkeit des einen und des anderen zu erwarten. Der obige Versuch bestätigt diese theoretische Voraussicht.

Schon bevor indess die Spaltung der Para-Mandelsäure gelungen war, hatte man Linksmandelsäure aus einem optisch activen Naturprodukt — dem Amygdalin — gewonnen[1]. Die Spaltung dieses Glucosids (vgl. Bd. I, S. 1000; s. auch oben; Näheres s. im 4. Buch) geht bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure nicht so weit wie bei der Einwirkung des Emulsins; zwar wird der Zucker abgespalten, aber Benzaldehyd und Blausäure bleiben mit einander vereinigt als Benzaldehydcyanhydrin, das durch die verseifende Wirkung der Salzsäure in Mandelsäure übergeführt wird. Die so erhaltene Mandelsäure erweist sich als Linksmandelsäure, die auf diesem Wege sehr leicht zu beschaffen ist.

Man hat auch Versuche[2] gemacht, auf synthetischem Wege direct zu activer Mandelsäure zu gelangen: Phenylglyoxylsäure (S. 721—722) wurde unter Bedingungen reducirt, welche eine erhöhte Tendenz zur Bildung einer der beiden enantiomorphen Formen nicht ausgeschlossen erscheinen liessen (Reduction im elektromagnetischen Felde, Reduction bei Gegenwart einer activen Substanz). Doch führten diese Versuche stets zur inactiven Säure. Auch nach längerer Belichtung einer Lösung von inactivem mandelsauren Kalium durch Sonnenlicht[3] konnte Activirung nicht festgestellt werden.

Die beiden activen Mandelsäuren schmelzen bei 133.8° (corr.) und lösen sich bei 20° in ca. 12 Th. Wasser. Sie unterscheiden sich also von der inactiven Säure durch höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit, während die activen Weinsäuren von der Traubensäure sich gerade in entgegengesetztem Sinne bezüglich dieser Eigenschaften unterscheiden (vgl. Bd. I, S. 808). Dass die inactive Mandelsäure indess ein wirklicher „Racemkörper“ — d. h. eine Verbindung der Links- und Rechts-Säure — und nicht nur ein Gemenge von gleichen Theilen der beiden activen Säuren ist, ergiebt sich daraus, dass ein Gemisch von inactiver Säure und d-Säure niedriger schmilzt als die reine inactive Säure und dass es gegenüber letzterer eine grössere Löslichkeit (unter Erzeugung einer activen Lösung) zeigt[4]. Die Drehung[5] der reinen activen Säuren beträgt + bezw. —157° bei 20° für 4%ige wässrige Lösungen und Natriumlicht. Durch Erhitzen für sich auf 160° oder durch Kochen mit Kalilauge können die activen Säuren in die inactive Säure übergeführt — „racemisirt“ — werden[6].

---

[1] Lewkowitsch, Ber. 16, 1565 (1883). — Vgl. Wöhler, Ann. 66, 240 (1848).

[2] Boyd, Einige Versuche zur Bildung von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Dissertation. Heidelberg 1896).

[3] Ulpiani u. Condelli, Gazz. chim. 30, I, 359 (1900).

[4] Theoretisches über die Benutzung von „Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriteria für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate“ s. Bakhuis-Roozeboom, Ztschr. f. physik. Chem. 28, 494 (1899).

[5] Walden, Ztschr. f. physik. Chem. 17, 706 (1895); Ber. 30, 2892 (1897). — Rimbach, Ztschr. f. physik. Chem. 28, 251 (1899); Ber. 32, 2387 (1899).

[6] Lewkowitsch, Ber. 16, 2721 (1883). — Holleman, Rec. trav. chim. 17, 323 (1898).

Bezüglich des chemischen Verhaltens der Mandelsäure sei erwähnt, dass sie beim Erhitzen[1] auf 200—205° Benzaldehyd abspaltet; ob unter den Produkten, welche bei dieser Zersetzung zurückbleiben, sich ein dem Lactid (Bd. I, S. 754) analoger Körper befindet, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Erhitzt man unter 500 mm Druck allmählich bis 190°, so geht ein grosser Theil der Säure in Diphenylmaleïnsäure (Bd. II, Th. II, S. 226) über:

$$2\,C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO \\ \cdot\cdot \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO \end{matrix}\!\!>O + 3\,H_2O.$$

Benzaldehyd entsteht auch bei der Elektrolyse[2] von Mandelsäure und bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, während die Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zur Phenylessigsäure (S. 596) führt. Mit Phenolen condensirt[3] sich Mandelsäure in Gegenwart von Schwefelsäure zu Verbindungen vom Typus der Oxydiphenylessigsäure bezw. ihren Lactonen (vgl. Bd. II, Theil II, S. 71—72).

Mandelsäurenitril[4] (Benzaldehydcyanhydrin) $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ — das Zwischenprodukt bei der Synthese der Mandelsäure (vgl. S. 688) — ist ein Oel, welches sich mit conc. Schwefelsäure prachtvoll roth färbt. Beim Stehen mit rauchender Salzsäure liefert es **Mandelsäureamid**[5] $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (Schmelzpunkt 131—132°) neben Mandelsäurebenzylidenamid $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$.

Von der Mandelsäure können sich Homologe auf zweierlei Art ableiten: durch Eintritt von Seitenketten in den aromatischen oder in den aliphatischen Theil ihres Molecüls. Im ersteren Falle entstehen die Kernhomologen der Mandelsäure, deren eine grössere Anzahl — meist durch Reduction der entsprechenden Glyoxylsäuren (vgl. S. 719—721) — dargestellt worden ist. Unter ihnen sei die **symmetrische Trimethylmandelsäure**[6] (Mesitylglykolsäure):

---

[1] Bischoff u. Walden, Ann. **279**, 118 (1894).

[2] v. Miller u. Hofer, Ber. **27**, 463, 469 (1894). — Walker, Journ. Soc. **69**, 1278 (1896).

[3] Bistrzycki u. Flatau, Ber. **28**, 989 (1895); **30**, 124 (1897). — Simonis, Ber. **31**, 2821 (1898). — Mac Kenzie Journ. Soc. **75**, 758 (1899).

[4] Völckel, Ann. **52**, 361 (1844). — O. Müller, Ber. **4**, 980 (1871). — A. Spiegel, Ber. **14**, 239 (1881). — Biltz, Ber. **25**, 2545 (1892). — Purgotti, Gazz. chim. **25**, I, 117 (1895). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **53**, 344 (1896). — E. Fischer, Ber. **29**, 205 (1896). — Bistrzycki u. Simonis, Ber. **31**, 2812 (1898). — Minovici, Ber. **32**, 2206 (1899). — H. Schiff, Ber. **32**, 2701 Anm. (1899).

[5] Zinin, Ztschr. Chem. **1868**, 710. — C. Beyer, J. pr. [2] **31**, 385 (1885) — H. A. Michael u. Jeanprêtre, Ber. **25**, 1682 (1892). — Pulvermacher, Ber. **25**, 2212 (1892).

[6] Feith, Ber. **24**, 3545 (1891). — V. Meyer u. Sohn, Ber. **29**, 846 (1896). — V. Meyer u. Molz, Ber. **30**, 1272 (1897). — van Scherpenzeel, Rec. trav. chim. **19**, 377 (1901); **20**, 328 (1901).

$$CH_3-C_6H_2(CH_3)_2-CH(OH)\cdot CO_2H$$

hervorgehoben, da sie eigenthümlicher Weise direct als Nebenprodukt der Oxydation von Acetomesitylen $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 489, 493) mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung — wohl durch Umwandlung von Mesitoylaldehyd[1] $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CHO$ entstanden — neben Mesitylglyoxylsäure erhalten wird. Auch ihre Zersetzung durch trockene Destillation ist eigenthümlich: unter erheblicher Verkohlung entsteht neben wenig Mesitylencarbonsäure $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ hauptsächlich Mesitylessigsäure $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Im zweiten Falle entstehen Säuren der allgemeinen Formel $C_6H_5\cdot C(OH)R\cdot CO_2H$. Ist R das einfachste Alkyl (Methyl), so kommen wir zu einem Phenylderivat der gewöhnlichen Milchsäure. Von den beiden Milchsäuren (Bd. I, S. 750 u. 758) können nun im Ganzen vier structurisomere „Phenylmilchsäuren“:

I.	II.	III.	IV.
CH_3	$C_6H_5\cdot CH_2$	$CH_2\cdot OH$	$C_6H_5\cdot CH(OH)$
$C_6H_5\cdot C(OH)$	$CH(OH)$	$C_6H_5\cdot CH$	CH_2
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
α-Phenyl-α-Oxy-propionsäure, Atrolactinsäure	β-Phenyl-α-Oxy-propionsäure	α-Phenyl-β-Oxy-propionsäure, Tropasäure	β-Phenyl-β-Oxy-propionsäure
Derivate der Aethylidenmilchsäure		Derivate der Aethylenmilchsäure	

abgeleitet werden, welche im Folgenden zu besprechen sind.

Die beiden Säuren I und III, welche die Phenylgruppe in der α-Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, sind von besonderem Interesse durch ihre Beziehung zum Alkaloïde Atropin und zu verwandten Alkaloïden. Diesen Beziehungen verdanken sie auch ihre Trivialnamen. Im Jahre 1866 entdeckte Lossen, dass bei der Spaltung des Atropins eine Säure $C_9H_{10}O_3$ entsteht, die von ihm Tropasäure genannt wurde. Kraut untersuchte dann die Umwandlungen dieser Säure und folgerte aus ihnen die Formel $C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$, welche später durch Ladenburg und Rügheimer endgültig bestätigt wurde. Durch Wasserabspaltung — beim Kochen mit Baryt — geht die Tropasäure in die schon S. 604 besprochene Atropasäure über, aus welcher man durch folgeweise Anlagerung von Bromwasserstoff (bei 0°) und Behandlung mit Soda die der Tropasäure isomere Atrolactinsäure erhalten kann. Beide Säuren können synthetisch aus dem Cyanhydrin des Acetophenons $C_6H_5\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_3$ gewonnen werden (Spiegel). Lässt man das Cyanhydrin mit rauchender Salzsäure einige Stunden stehen, so erhält man

[1] Vgl. S. 688 die Bildung von Mandelsäure aus Benzoylformaldehyd.

direct Atrolactinsäure; erhitzt man es aber mit rauchender Salzsäure auf 130 – 140°, so entsteht eine Chlorhydratropasäure $C_6H_5 \cdot C_2ClH_3 \cdot CO_2H$, welche beim Erhitzen mit Sodalösung die Tropasäure liefert. Das normale Verseifungsprodukt des Cyanhydrins wäre die α-Phenyl-α-Oxypropionsäure:

$$C_6H_5 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_3;$$

berücksichtigt man die obigen Versuchsbedingungen, so wird man nicht zweifelhaft sein, dass diese Formel der Atrolactinsäure zu ertheilen ist. Dieser Schluss wird weiter dadurch bestätigt, dass die Atrolactinsäure auch aus der Hydratropasäure (S. 598) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht; die Formulirung dieses Vorgangs:

$$C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_3$$

entspricht aber der allgemeinen Erfahrung, dass gerade die tertiären Wasserstoffatome der directen Hydroxylirung zugänglich sind (vgl. Bd. I, S. 742). Für die Tropasäure bleibt mithin nur die Formel der α-Phenyl-β-Oxypropionsäure möglich; ihre Bildung aus dem Cyanhydrin des Acetophenons erklärt sich durch die folgenden, auch experimentell nachgewiesenen Reactionsstufen:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 \cdot \dot{C}(OH) \\ \dot{C}N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ C_6H_5 \cdot \ddot{C} \\ \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2Cl \\ C_6H_5 \cdot \dot{C}H \\ \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot \dot{C}H \\ \dot{C}O_2H \end{array} .$$

Tropasäure[1] entsteht auch aus Hyoscyamin durch Spaltung mit Baryt. Sie krystallisirt aus Wasser in Tafeln und schmilzt bei 117—118°. Die aus dem Atropin oder Hyoscyamin gewonnene Säure ist inactiv (racemisch). Sie kann durch das Chininsalz in active Tropasäuren (Schmelzp.: 127—128°) gespalten werden.

Atrolactinsäure[2] krystallisirt aus Ligroïn in Nadeln und schmilzt bei 93.5—94°.

Die in der obigen Zusammenstellung (S. 692) sub II aufgeführte **β-Phenyl-α-Oxypropionsäure**[3] (Phenyl-α-Milchsäure) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ entsteht aus Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (S. 484) durch die Cyanhydrin-Reaction und kann ferner gewonnen werden, indem

---

[1] Lossen, Ann. **138**, 233 (1866). — Kraut, Ann. **148**, 238 (1868). — Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 146 (1879). — Ladenburg, Ber. **12**, 947 (1879); **13**, 254, 607 (1880); Ann. **217**, 103. (1883). — Ladenburg u. Rügheimer, Ber. **13**, 373 (1880). — Spiegel, Ber. **14**, 235 (1881). — Merling, Ann. **209**, 1 (1881). — Ladenburg u. Hundt, Ber. **22**, 2590 (1889). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 272 (1889). — C. Liebermann u. Limpach, Ber. **25**, 936 (1892). — Schlossberg, Ber. **33**, 1086 (1900). — O. Hesse, J. pr. [2] **64**, 286 (1901).

[2] Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 153 (1879). — Ladenburg u. Rügheimer, Ber. **13**, 373 (1880). — Fittig u. Kast, Ann. **206**, 24 (1880). — Spiegel, Ber. **14**, 1353 (1881). — Tiemann u. Köhler, Ber. **14**, 1980 (1881). — Merling, Ann. **209**, 19 (1881).

[3] Erlenmeyer, Ber. **13**, 308 (1880). — Plöchl, Ber. **16**, 2823 (1883). — Conrad, Ann. **209**, 247 (1881).

man vom Combinationsprodukt zwischen Benzylchlorid und Natriumchlormalonsäureester

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$

ausgeht, dieses durch Einwirkung von Alkali in Benzyltartronsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ überführt und aus letzterer durch Erhitzen auf 160—180° Kohlensäure abspaltet. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen Prismen, schmilzt bei 98° und wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° nicht verändert.

Vielfach bearbeitet ist die sub IV (S. 692) aufgeführte **β-Phenyl-β-Oxypropionsäure**[1] (Phenyl-β-Milchsäure) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ infolge ihrer Beziehungen zur Zimmtsäure (S. 605 ff.). Man gelangt zu ihr von der Zimmtsäure, indem man zunächst unterchlorige Säure addirt und die so entstehende Phenylchlormilchsäure mit Natriumamalgam reducirt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \\ \dot{C}HCl \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O_2H \end{matrix},$$

oder indem man zunächst Bromwasserstoff anlagert und die so entstandene Phenylbrompropionsäure mit Wasser kocht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHBr \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH(OH) \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O_2H \end{matrix}.$$

Dass die Additionsreactionen der Zimmtsäure der hier benutzten Formulirung entsprechen, folgt daraus, dass die gleiche Phenylmilchsäure auch durch Reduction des Benzoylessigesters $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 725 ff.) mit Natriumamalgam erhalten wird. Phenyl-β-Milchsäure schmilzt bei 93°, ist schon in kaltem Wasser sehr löslich und wird (im Gegensatz zur Phenyl-α-Milchsäure, s. oben) schon bei 100° von verdünnter Schwefelsäure — ebenso beim Kochen mit Baryt — unter reichlicher Bildung von Zimmtsäure zersetzt.

Die drei isomeren **Nitrophenyl-β-Milchsäuren**[2] $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ verdienen durch die bei β-Oxysäuren nur ausnahmsweise auftretende Fähigkeit zur Lactonbildung (vgl. Bd. I, S. 743) Interesse. Ihre Lactone entstehen, wenn man die durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die drei isomeren Nitrozimmtsäuren entstehenden Nitrophenyl-β-Brompropionsäuren mit kalter Sodalösung behandelt:

$$\begin{matrix} NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \\ \dot{C}H_2 \cdot CO_2H \end{matrix} - HBr = \begin{matrix} NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \text{——} \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!> O.$$

[1] Glaser, Ann. 147, 86 (1868). — Fittig u. Binder, Ann. 195, 136, 138 (1879). — Erlenmeyer, Ber. 13, 304 (1880). — Fittig u. Kast, Ann. 206, 26 (1881). — Perkin, Journ. Soc. 47, 254 (1885). — v. Miller u. Hofer, Ber. 27, 469 (1894). — Erlenmeyer jun., Ann. 289, 280 (1896). — Gabriel u. Eschenbach, Ber. 30, 1128 (1897).

[2] Baeyer u. Drewsen, Ber. 16, 2206 (1883). — Einhorn, Ber. 16, 2208 (1883); 17, 2011 (1884). — Basler, Ber. 16, 3004 (1883). — Prausnitz, Ber. 17, 597 (1884).

Das Orthonitrophenylmilchsäurelacton bildet hellgelbe Krystalle, schmilzt bei 124° und wird durch Erwärmen mit Barytwasser in das Baryumsalz der Nitrophenylmilchsäure übergeführt, welche auch durch Oxydation des o-Nitrophenylmilchsäurealdehyds (S. 528) mit Silberoxyd entsteht. Diese Säure nun ist sehr beständig und konnte nicht wieder in das Lacton übergeführt werden; zwar spaltet sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° Wasser ab, aber das Reactionsprodukt ist nicht das Lacton, sondern die o-Nitrozimmtsäure. Wenn also auch in diesem Falle[1] β-Lactone — die Lactonnatur ist durch eine ebullioskopische Moleculargewichtsbestimmung an der Meta-Verbindung[2] sichergestellt — existiren, so ist die Neigung zu ihrer Bildung doch keineswegs zu vergleichen mit der Neigung zur Bildung von γ-Lactonen, welche allgemein aus den zugehörigen γ-Oxysäuren durch spontane Wasserabspaltung entstehen. Das o-Nitrophenylmilchsäurelacton spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure und Nitrostyrol und geht leicht — z. B. beim Kochen mit Eisessig — in Indigo über.

Den im Vorstehenden besprochenen α- und β-Oxysäuren sei als Beispiel einer phenylirten γ-Oxysäure die **γ-Phenyl-γ-Oxybuttersäure**[3] $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche auf verschiedenen Wegen zugänglich ist, angereiht. Aus der β-Benzoylpropionsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 782) entsteht sie durch Reduction; ihr Anhydrid — das **Phenylbutyrolacton** $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \quad\quad\;\; O\text{———}CO\end{array}$ — entsteht aus der ihm isomeren β-Benzylidenpropionsäure (S. 615) durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, desgleichen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure — aber unter Abspaltung von Kohlensäure — aus Phenylitaconsäure $C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 619) und aus Phenylparaconsäure $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ \quad\quad\;\; O\text{—————}CO\end{array}$ (S. 697). Gegenüber den rein aliphatischen γ-Oxysäuren (vgl. Bd. I, S. 743—744, 760) erweist sich die Phenyl-γ-Oxybuttersäure als beständiger. Sie ist in freiem Zustand darstellbar, gut krystallisirbar und schmilzt bei 75°, wobei langsam Lactonbildung eintritt; sie kann selbst aus mässig warmem Wasser unverändert krystallisirt werden; beim Erwärmen mit Wasser über 80° erfolgt langsam Lactonbildung — rasch und schon bei weit niedrigerer Temperatur in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure. Das Lacton schmilzt bei 37°, siedet unzersetzt bei 306°, ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und riecht angenehm aromatisch. Durch Reductionsmittel lässt es sich in γ-Phenylbuttersäure (S. 600) überführen.

Als die einfachsten Dioxysäuren dieser Gruppe erscheinen die beiden Phenylderivate der Glycerinsäure (Bd. I, S. 774):

---

[1] Ueber einen analogen Fall der Fettreihe vgl.: BAEYER u. VILLIGER, Ber. 30, 1954 (1897).

[2] EINHORN, Privatmittheilung.

[3] v. PECHMANN, Ber. 15, 890 (1882). — FITTIG u. JAYNE, Ann. 216, 108 (1883). — H. ERDMANN, Ann. 227, 259; 228, 177 (1885). — FITTIG u. LEONI, Ann. 256, 73 (1889). — LESSER, Ann. 288, 192 (1895). — SHIELDS, Ann. 288, 204 (1895). — FITTIG, Ber. 33, 3519 (1900).

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2(OH)\cdot \overset{*}{C}(OH)\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} \overset{*}{C}H(OH)\cdot \overset{*}{C}H(OH)\cdot CO_2H \\ C_6H_5 \end{array}$$

α-Phenylglycerinsäure — β-Phenylglycerinsäure

Die Säure der ersten Formel wird gewöhnlich ihrer Beziehungen zur Atropasäure (S. 604) wegen **Atroglycerinsäure**[1] genannt. Sie entsteht aus dem Bromadditionsprodukt der Atropasäure — der Dibromhydratropasäure $CH_2Br\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CO_2H$ — durch Behandlung mit überschüssiger Sodalösung, ferner aus dem Benzoylcarbinol $CH_2(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 528) durch die Cyanhydrin-Reaction, schmilzt bei 146° und ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Eine Zerlegung der Säure in die beiden activen Modificationen ist noch nicht ausgeführt.

Eingehender untersucht ist die Säure der zweiten Formel, die gewöhnlich schlechtweg **Phenylglycerinsäure**[2] genannt wird. Da ihr Molecül zwei ungleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so ist die Existenz zweier inactiver Modificationen zu erwarten, welche beide in optisch active Formen spaltbar sein sollten (vgl. Bd. I, S. 723). Man gelangt nun zu der Phenylglycerinsäure von der gewöhnlichen Zimmtsäure (S. 605 ff.) aus auf drei verschiedenen Wegen:

a) direct durch Oxydation mit Kaliumpermanganat:

$$C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H,$$

b) aus dem Ester durch Addition von Brom, darauffolgenden Austausch der Bromatome gegen $O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (mittels Behandlung des bei 74—75° schmelzenden Dibromids mit Silberbenzoat) und Verseifung des so entstandenen Dibenzoyl-Phenylglycerinsäureesters (mit alkoholischem Kali):

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH \\ \quad\;\; \ddot{C}H \\ \quad\;\; \dot{C}O_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CHBr \\ \qquad\; \dot{C}HBr \\ \qquad\; \dot{C}O_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \qquad\; \dot{C}H\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \qquad\; \dot{C}O_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH(OH) \\ \qquad\; \dot{C}H(OH), \\ \qquad\; \dot{C}O_2H \end{array}$$

c) durch Anlagerung von unterchloriger Säure (vgl. S. 694) und Behandlung der so entstehenden Phenylchlormilchsäure mit Alkali (wobei daneben reichlich Phenylacetaldehyd [vgl. S. 697 die Zersetzung der Phenylglycidsäure] entsteht):

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH \\ \quad\;\; \ddot{C}H \\ \quad\;\; \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH(OH) \\ \qquad\; \dot{C}HCl \\ \qquad\; \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH(OH) \\ \qquad\; \dot{C}H(OH). \\ \qquad\; \dot{C}O_2H \end{array}$$

In der That führen diese Reactionen zu Präparaten verschiedener Beschaffenheit. Nach b) erhält man eine bei 120—121° schmelzende, in 15 Th. Aether lösliche Säure, nach a) eine Säure, welche bei 141° schmilzt und in 75 Th. Aether löslich ist, nach c) hauptsächlich die niedriger schmelzende Säure neben geringeren Mengen der hoch schmelzenden; die bei 121° schmelzende Säure entsteht ferner bei der Oxydation von Allozimmtsäure (S. 610) mit Kaliumpermanganat. Diese beiden inactiven Modificationen können in einander umgewandelt werden. Behandelt man den Aethylester der bei 141° schmelzenden Säure bei 150° mit Benzoylchlorid, so erhält man nämlich den Dibenzoylester der niedriger schmelzenden Säure, aus

[1] Fittig u. Kast, Ann. **206**, 24 (1881). — Plöchl u. Blümlein, Ber. **16**, 1292 (1883).

[2] Anschütz u. Kinnicutt, Ber. **12**, 537 (1879). — Lipp, Ber. **16**, 1287 (1883). — Fittig u. Ruer, Ann. **268**, 27 (1892). — v. Miller u. Hofer, Ber. **27**, 469 (1894). — Plöchl u. Mayer, Ber. **30**, 1600 (1897). — Michael, Ber. **34**, 3644, 3665 (1901).

welchem letztere Säure durch Verseifung mit alkoholischem Kali glatt entsteht. Derselbe Dibenzoylester ist nun in gleicher Weise aus der bei 120—121° schmelzenden Säure herstellbar, liefert aber bei der Verseifung mit starker wässriger Natronlauge hauptsächlich die höher schmelzende Säure. Die niedriger schmelzende Säure konnte sowohl mit Hülfe der Strychninsalze wie auch durch Pilze in optisch active Säuren (Schmelzp.: 166—167°) gespalten werden, während beide Methoden bei der höher schmelzenden Säure versagten.

Als Anhydrid der Phenylglycerinsäure kann die **Phenylglycidsäure**[1] $C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ (CH–CH durch O verbunden) aufgefasst werden (vgl. Bd. I, S. 775 Glycidsäure). Sie entsteht aus der Phenyl-α-Chlormilchsäure $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$ — dem Additionsprodukt von unterchloriger Säure an Zimmtsäure, vgl. S. 694 — durch Einwirkung von kalter alkoholischer Kalilauge und liefert durch Anlagerung von Chlorwasserstoff die dem Ausgangsprodukt stellungsisomere Phenyl-β-Chlormilchsäure $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, aus welcher sie wiederum durch wässrige Natronlauge zurückgebildet wird. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie theils unter Wasseraufnahme in Phenylglycerinsäure über, theils zerfällt sie in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd (zur Bildung desselben vgl. Bd. I, S. 565 die Umwandlung von Glykol in Acetaldehyd und Bd. II, Th. I, S. 467 die Ueberführung von Phenyläthylenglykol in Phenylacetaldehyd); durch heisse concentrirte Salzsäure wird sie theilweise in die ihr isomere Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 723—724) übergeführt.

Wie die Phenylglycidsäure aus Zimmtsäure, so entsteht aus o-Nitrozimmtsäure durch folgeweise Anlagerung von unterchloriger Säure und Abspaltung von Chlorwasserstoff die **o-Nitrophenylglycidsäure**[2] $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ (CH–CH durch O verbunden). Diese Säure ist wie zahlreiche Ortho-Nitro-Derivate der an die Zimmtsäure sich anschliessenden Säuren (vgl. S. 616 o-Nitrophenylpropiolsäure, S. 695 Nitrophenylmilchsäure) durch die Ueberführbarkeit in Indigo ausgezeichnet: sie schmilzt in wasserfreiem Zustand bei 125—125.5°, indem sie Kohlensäure abspaltet und Indigo bildet.

Als Beispiel solcher Säuren, welche in einer und derselben Seitenkette neben Hydroxylgruppen mehrere Carboxylgruppen enthalten, sei die **Phenylitamalsäure** $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ angeführt. Wie die entsprechende Säure der Fettreihe (Bd. I, S. 799) ist sie nur in Form von Salzen bekannt, geht aber im freien Zustand sofort in ihr Anhydrid: die **Phenylparaconsäure**[3] $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$ (O——CO) über. Diese in kaltem Wasser nur wenig lösliche Lactonsäure entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Alkylparaconsäuren durch Condensation von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Entsprechend dem Verhalten der aliphatischen Paraconsäuren (vgl. Bd. I, S. 490, 691, 799) liefert sie bei der Destillation Benzylidenpropionsäure (S. 615) neben Phenylbutyrolacton (S. 695) und durch Einwirkung von Natriumäthylat die Phenylitaconsäure (S. 619); beim Kochen mit Natronlauge entsteht neben Phenylitaconsäure eine der

[1] Glaser, Ann. **147**, 98 (1868). — Lipp, Ber. **16**, 1286 (1883). — Erlenmeyer jun., Ann. **271**, 150 (1892); Ber. **33**, 3001 (1900). — Erlenmeyer, Ann. **289**, 280 (1896).

[2] Baeyer, Ber. **13**, 2262 (1880). — Morgan, Ber. **17**, 220 (1884). — Einhorn u. Gernsheim, Ann. **284**, 132 (1894).

[3] Fittig u. Jayne, Ann. **216**, 100, 108 (1882). — H. Erdmann, Ann. **228**, 177 (1885). — Fittig, Ann. **255**, 142 (1889). — Fittig u. Leoni, Ann. **256**, 63 (1890). — Shields, Ann. **288**, 207 (1895). — Fichter u. Dreyfus, Ber. **33**, 1453 (1900).

Phenylparaconsäure anscheinend stereoisomere Säure (Phenylisoparaconsäure). Phenylbutyrolacton entsteht als Hauptprodukt beim Kochen der Phenylparaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Die Reduction der Säure mit Jodwasserstoffsäure führt zur Benzylbernsteinsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Von den ungesättigten Säuren dieser Gruppe erscheinen einige ihrer Constitution nach (vgl. Bd. I, S. 787—788, 950—951, 964—965) mit Aldehyd- bezw. Keton-Säuren durch die Möglichkeit der Desmotropie enge verknüpft. So kann die Formel der β-Phenyl-β-Oxyakrylsäure $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ für die gewöhnlich als Benzoylessigsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ aufgefasste Verbindung (S. 725 ff.) in Betracht gezogen werden. So ist ferner die α-Phenyl-β-Oxyakrylsäure $CH(OH):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ die „Enolform" der Formyl-Phenylessigsäure $CHO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (vgl. S. 710). Inwieweit die Annahme der Existenz dieser Säuren begründet ist, wird demnach bei den entsprechenden Carbonyl-Verbindungen zu erörtern sein.

Ihrer Bildungsweisen wegen sind einige, solchen Oxysäuren entsprechende Thioverbindungen erwähnenswerth. Aus der Rhodaninsäure (Bd. I, S. 1018) entsteht durch Condensation mit Benzaldehyd die Benzylidenrhodaninsäure, welche durch Kochen mit Barytwasser in Rhodanwasserstoff und **α-Sulfhydrylzimmtsäure**[1] (Schmelzpunkt 179°) zerfällt:

$$\underset{\text{Benzylidenrhodaninsäure}}{\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:CH\text{——}S\\ CO\cdot NH\cdot CS\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Sulfhydrylzimmtsäure}}{\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot SH\\ CO\cdot OH\end{matrix}} + NH:CS.$$

— Das innere **Disulfid der β-Sulfhydrylthiozimmtsäure**[2] $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\\ S\text{——}S\end{matrix}$ (fast geruchlose Tafeln vom Schmelzp. 117°) entsteht fast quantitativ durch Erhitzen von Zimmtsäureäthylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 608) mit Schwefel unter Abspaltung von Alkohol. Es spaltet sich beim Kochen mit Alkali (auch schon mit Wasser) in Schwefel, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Acetophenon (S. 490):

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\\ S\text{——}S\end{matrix} + 4KOH = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + S + K_2S + K_2CO_3 + H_2O.$$

Die **β-Benzyliden-α-Oxypropionsäure**[3] $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ — gewöhnlich mit dem unrichtig gebildeten Namen Phenyl-α-Oxycrotonsäure bezeichnet — ist die denkbar einfachste, ungesättigte Säure dieser Gruppe, bei welcher das Hydroxyl an einem gesättigten C-Atom sich befindet. Sie entsteht durch die Cyanhydrin-Reaction aus dem Zimmtaldehyd (S. 487):

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO \longrightarrow C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CN$$
$$\longrightarrow C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

---

[1] Ginsburg u. Bondzynski, Ber. 19, 123 (1886). — Bondzynski, Monatsh. 8, 350 (1897). — Andreasch, Monatsh. 10, 81 (1899).

[2] Baumann u. Fromm, Ber. 30, 110 (1897).

[3] Fittig, Ber. 28, 1724 (1894); 29, 2582 (1896). Ann. 299, 1 ff. (1898). — Thiele u. Sulzberger, Ann. 319, 207 (1901).

Damit sie bei dieser Reactionsfolge erhalten wird, ist die Verseifung des Zimmtaldehyd-Cyanhydrins indess mit grösster Vorsicht — nämlich durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf die ätherische Lösung unter Eiskühlung — auszuführen. Diese von FITTIG entdeckte und in ihrem eigenthümlichen Verhalten untersuchte Säure (Schmelzpunkt 137°) zeigt nämlich eine höchst bemerkenswerthe Umlagerungsfähigkeit: durch Kochen mit verdünnter Salzsäure geht sie fast quantitativ in die isomere β-Benzoylpropionsäure über:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$
$$(\text{bezw. } C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H),$$

wobei als Zwischenprodukt das ungesättigte Lacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH_2 \\ \quad\;\; \dot{O}\text{———}\dot{C}O \end{array}$$

auftritt. Das Sauerstoffatom wandert also von der α- nach der γ-Stellung: ein Vorgang[1], welcher seither auch an anderen β-γ-ungesättigten α-Oxysäuren nachgewiesen wurde, für Säuren dieser Art charakteristisch ist und durch Annahme einer Reihe von Zwischenstufen erklärt werden kann, wie bei der Besprechung der β-Benzoylpropionsäure (S. 732—734) näher auseinander gesetzt werden wird. Durch Kochen mit Natronlauge andererseits entsteht aus der Benzyliden-Oxypropionsäure die gleichfalls isomere Benzylbrenztraubensäure, deren Entstehung eine Folge der typischen Wanderung der Doppelbindung von der β-γ- in die α-β-Stellung (vgl. Bd. I, S. 494—495, 696) ist:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \dashrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$$
$$\text{bezw. } C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H.$$

Eigenthümlich ist auch das Verhalten bei der Reduction mit Natriumamalgam: durch Eliminirung der Hydroxylgruppe entsteht β-Benzylidenpropionsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 615).

II. Alkoholsäuren, deren Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen verschiedenen Seitenketten angehören.

Die denkbar einfachsten Säuren dieser Klasse sind die drei stellungsisomeren Oxymethylbenzoësäuren (Benzylalkoholcarbonsäuren, *Methylolbenzencarbonsäuren*) $CH_2(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, unter denen die Ortho-Säure in Form ihres Lactons — des sogenannten **„Phtalids"**[2] — vielfache Bearbeitung gefunden hat:

[1] Vgl.: ERLENMEYER jun., Ber. **31**, 2232 ff. (1898). — THIELE u. SULZBERGER, Ann. **319**, 199 (1901).

[2] KOLBE u. WISCHIN, Ztschr. Chem. **1866**, 315. — BAEYER, Ber. **10**, 123 (1877). — HESSERT, Ber. **10**, 1445 (1877); **11**, 237 (1878). — J. WISLICENUS, Ber. **17**, 2181 (1884). — GRAEBE, Ber. **17**, 2598 (1884). Ann. **247**, 291 (1888). — SCHERKS, Ber. **18**, 382

$$C_6H_4\left\langle{-CO\cdot OH \atop -CH_2\cdot OH}\right. - H_2O = C_6H_4\left\langle{-CO \atop -CH_2}\right\rangle O\ .$$

o-Oxymethylbenzoësäure — Phtalid

Der Name dieser zu den γ-Lactonen gehörigen Verbindung deutet die Beziehungen zur Phtalsäure an, die beim Vergleich ihrer Formel mit der Formel des Phtalsäureanhydrids $C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O$ sofort hervortreten. Das Phtalid erscheint als ein Reductionsprodukt des Phtalsäureanhydrids, und in der That fussen auf diesem Verhältniss zur Phtalsäure und ihren Derivaten die meisten Bildungsweisen des zuerst 1866 von Kolbe u. Wischin durch Reduction von Phtalylchlorid (S. 583) mit Zink und Salzsäure erhaltenen Körpers. Aus dem Phtalsäureanhydrid kann es durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (neben Diphtalyl, vgl. Bd. II, Th. II, S. 229) erhalten werden; aus dem Phtalimid entsteht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das unten noch näher besprochene Phtalimidin, dessen Nitrosoverbindung bei der Zersetzung mit Alkali die Alkalisalze der dem Phtalid entsprechenden Oxysäure liefert. Umgekehrt steht das Phtalid zur o-Toluylsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ im Verhältniss eines Oxydationsproduktes: es kann in der That aus dieser Säure direct durch Einwirkung von Brom bei 140° gewonnen werden, wobei wohl die intermediäre Bildung von ω-Bromtoluylsäure anzunehmen ist:

$$C_6H_4\left\langle{CH_2Br \atop CO\cdot OH}\right. - HBr = C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O\ ;$$

aus dem Nitril der o-Toluylsäure entsteht durch Chloriren das o-Cyanbenzylchlorid, das durch Erhitzen mit Salzsäure und Essigsäure sehr glatt in Phtalid (unter intermediärer Bildung von Pseudophtalimidin, s. unten) übergeht:

$$C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop CN}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle{CH_2Cl \atop CN}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop C(:NH)}\right\rangle O \rightarrow C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O\ .$$

Zur Darstellung des Phtalids geht man am besten von der Phtalonsäure $C_6H_4\left\langle{CO\cdot CO_2H \atop CO_2H}\right.$ (Kap. 38, Abschnitt V) aus, reducirt diese zur

---

(1885). — Hjelt, Ber. **19**, 412 (1886). — W. Wislicenus, Ann. **233**, 102 (1886). — Racine, Ann. **239**, 78 (1887). — Drory, Ber. **24**, 2570 (1891). — Cassirer, Ber. **25**, 3021 (1892). — Gucci, Ber. **25** Ref., 943 (1892). — R. Meyer u. Saul, Ber. **26**, 1273 (1893). — Drude, Ztschr. f. physik. Chem. **23**, 310 (1897). — Einhorn, Ann. **300**, 172 (1898). — Krczmař, Monatsh. **19**, 456 (1898). — Graebe u. Trümpy, Ber. **31**, 374, (1898). — Wedel, Ber. **33**, 768 (1900).

Phtalidcarbonsäure $C_6H_4\langle{}^{CH-CO_2H}_{CO}\rangle O$ und spaltet letztere durch Erhitzen auf ca. 200° in Kohlendioxyd und Phtalid.

Phtalid krystallisirt aus kochendem Wasser in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 73°, siedet unzersetzt bei 290° und ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure wird es in o-Toluylsäure, mit glühendem Zinkstaub in o-Xylol übergeführt; während bei diesen Reductionsprocessen die Seitenketten den Angriffspunkt bilden, reducirt Natrium in Amylalkohol zu Methylolhexahydrobenzoësäure $CH_2(OH)\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$, bewirkt also eine Hydrirung des Benzolkerns. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Phtalsäure aus Phtalid zurückgebildet. Mit Cyankalium reagirt Phtalid beim Erhitzen unter Bildung von Benzylcyanid-o-Carbonsäure $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CN}_{CO_2H}$ (vgl. S. 602).

Für das Phtalid war ursprünglich in Folge seiner Bildung aus Phtalylchlorid (durch Austausch der Chloratome gegen Wasserstoff) die Constitution eines Phtalaldehyds $C_6H_4(COH)_2$ — entsprechend der früher gebräuchlichen symmetrischen Phtalylchlorid-Formel (vgl. S. 583—584) — in Betracht gezogen. Dass eine solche Auffassung nicht zutreffend ist, beweist die Unfähigkeit des Phtalids zu den typischen Aldehydreactionen: so vereinigt es sich nicht mit Natriumbisulfit und reagirt mit Hydrazinhydrat unter Bildung eines Additionsproduktes $[C_6H_4(CH_2OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2]$, während der Phtalaldehyd ein Condensationsprodukt $C_6H_4\langle{}^{CH:N}_{CH:N}$ liefern sollte.

Dagegen erklärt die Lactonformel in befriedigender Weise das Gesammtverhalten des Phtalids. Als Lacton erweist es sich besonders durch sein Verhalten gegen Alkali. Kalilauge führt es beim Kochen — auch bei einigem Stehen in der Kälte — in das Salz der zugehörigen Oxysäure, der **o-Oxymethylbenzoësäure**[1] $C_6H_4(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot OH$, über, welche aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Nadeln gefällt wird. Diese Säure — Schmelzpunkt 120°, K = 0·0151 — wird schon bei längerem Stehen in wässeriger Lösung, ebenso beim Schmelzen wieder in Phtalid zurückverwandelt.

Von dem Phtalid können durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe zwei Ammoniakderivate:

I. $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle NH$, Phtalimidin, Lactam der Oxymethylbenzoësäure

II. $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C}\rangle{}^{O}_{NH}$ (C=NH), Pseudophtalimidin, Lacton der Oxymethylbenzimidsäure

[1] Hessert, Ber. **10**, 1446 (1877). — Hjelt, Ber. **25**, 524 (1892). — Stohmann, J. pr. [2] **50**, 400 (1894).

abgeleitet werden. — Das **Phtalimidin**[1,2] — Nadeln; Schmelzpunkt 150°, Siedepunkt 337° — entsteht aus dem Phtalimid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (vgl. oben), aus dem Phtalid durch Einwirkung von Ammoniakgas bei Siedetemperatur. Es ist eine schwache Base, liefert durch Oxydation mit Permanganat in verdünnter Schwefelsäure Phtalimid und giebt, mit nascirender salpetriger Säure behandelt, ein Nitrosoderivat, das mit verdünnten Alkalien schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickstoff die Alkalisalze der Oxymethylbenzoësäure bildet. — Das **Pseudophtalimidin**[2,3] — eine nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit — entsteht als Chlorhydrat beim Erhitzen des o-Chloromethylbenzamids, welch' letzteres aus o-Cyanbenzylchlorid (vgl. S. 700) durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure erhalten wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\CN\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\CO\cdot NH_2\end{matrix}\right. \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\C\begin{matrix}-OH\\=NH\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right\rangle O \text{ (an C: } =NH.HCl) .$$

Dass ihm die Formel II zukommt, wird besonders durch die Unbeständigkeit seines Chlorhydrats wahrscheinlich: schon in kalter wässeriger Lösung zersetzt sich dieses zu Salmiak und Phtalid.

Wie die Nitrosoverbindung des Phtalimidins (s. o.) mit Alkalien unter Entwickelung von Stickstoff reagirt, so auch mit Alkalisulfhydraten: es entsteht das **Thiophtalid**[4,5]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle S,$$

welches farblose Nadeln bildet, bei 57° schmilzt und im Gegensatz zum Phtalid mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist; die Verbindung kann auch aus dem o-Cyanbenzylchlorid durch Umsetzung mit Rhodankalium zu o-Cyanbenzylrhodanid und Erhitzen des letzteren mit Salzsäure gewonnen werden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot Cl\\CN\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot S\cdot CN\\CN\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot SH\\CO\cdot OH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle S.$$

— Wenn man das eben erwähnte o-Cyanbenzylrhodanid mit conc. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entsteht unter Abspaltung der an Schwefel gebundenen Cyangruppe eine farblose Verbindung (Schmelzpunkt 62°), deren Verhalten sowohl die Formulirung als o-Cyanbenzylmercaptan (I) wie als **Thiopseudophtalimidin**[5] (II) zulässt:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot SH\\CN\end{matrix}\right. . \qquad \text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right\rangle S \text{ (an C: } =NH) .$$

Denn einerseits liefert sie durch Oxydation in alkalischer Lösung ein Disulfid $CN\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ und durch Methylirung in alkalischer Lösung ein

[1] Graebe, Ber. **17**, 2598 (1884). Ann. **247**, 288 (1888). — Gabriel, Ber. **26**. 524 (1893). — Wheeler, Am. chem. Journ. **23**, 465 (1900).

[2] Gabriel, Ber. **23**, 2231 (1890). — Gabriel u. Landsberger, Ber. **31**, 2732 (1898).

[3] Cassirer, Ber. **25**, 3020 (1892).

[4] Graebe, Ann. **247**, 299 (1888). [5] Day u. Gabriel, Ber. **23**, 2480 (1890).

Methylderivat, das durch Verseifung mit heisser Salzsäure den Stickstoff als Ammoniak abspaltet, also die Formel $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$ besitzen muss; andererseits bildet sie mit verdünnten Säuren beständige Salze und giebt durch directe Behandlung mit Methyljodid ein isomeres Methylderivat, welches die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2 \\ C(:N\cdot CH_3)\end{array}\right\rangle S$$

besitzen muss, da es mit Salzsäure Methylamin unter Bildung von Thiophtalid abspaltet. — Behandelt man das o-Cyanbenzylchlorid mit überschüssigem Kaliumsulfhydrat, so erhält man das Dithiophtalid[1]

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH_2 \\ CS\end{array}\right\rangle S,$$

— eine farblose, bei 68° schmelzende Verbindung, welche leicht unter Abspaltung von 1 Mol. H_2S aus 2 Molecülen in eine tiefbraun gefärbte Substanz:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{c}C_6H_4 \\ S\end{array}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{array}{c}C_6H_4 \\ S\end{array}\right\rangle CS$$

übergeht.

Die **m-Oxymethylbenzoësäure** ist als solche noch nicht bekannt; die **p-Oxymethylbenzoësäure**[2] — Schmelzpunkt 181°, in kaltem Wasser wenig löslich — ist aus p-Toluylsäure (S. 540) (bezw. p-Tolunitril) durch Bromirung und darauf folgendes Kochen des Halogenprodukts mit Barytwasser gewonnen worden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3 \\ CO_2H\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2Br \\ CO_2H\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot OH \\ CO_2H\end{array}\right.,$$

ferner aus Terephtalaldehyd (S. 487) durch Einwirkung von conc. Natronlauge, wobei ausserdem p-Xylylenalkohol und Terephtalsäure entstehen. Diese Umwandlung des Terephtalaldehyds entspricht der Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzylalkohol und Benzoësäure (vgl. S. 466, 481); die gleichzeitige Reduction und Oxydation zweier Aldehydgruppen spielt sich einerseits in e i n e m Molecül des zweiwertigen Aldehyds ab:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHO \\ CHO\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot OH \\ CO\cdot OH\end{array}\right.,$$

andererseits zwischen z w e i Molecülen:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHO \\ CHO\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot OH \\ CH_2\cdot OH\end{array}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot OH \\ CO\cdot OH\end{array}\right..$$

Wie aus dem o-Tolunitril das o-Cyanbenzylchlorid (vgl. oben), so können aus m- und p-Tolunitril das m- und p-Cyanbenzylchlorid $CN\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot Cl$ gewonnen werden; diese Verbindungen aber liefern beim Verseifen mit kaustischem Alkali nicht die m- und p-Oxymethyl-

[1] Gabriel u. Leupold, Ber. 31, 2646 (1898).
[2] Dittmar u. Kekulé, Ann. 162, 341 (1872). — Löw, Ann. 231, 373 (1885). — Einhorn u. Ladisch, Ann. 310, 208 (1900).

benzoësäuren, sondern die entsprechenden Benzylätherdicarbonsäuren[1] $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Kocht man das p-Cyanbenzylchlorid mit kohlensaurem Alkali, so entsteht das Nitril der p-Oxymethylbenzoësäure: der p-Cyanbenzylalkohol[2] $CN\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$.

Homologe der Oxymethylbenzoësäuren. In der Seitenkette alkylirte Derivate des Phtalids[3] entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden und Zinkstaub auf Phtalsäureanhydrid, z. B.:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,CH_3J + 2\,Zn = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot O\\CO\cdot O\end{matrix}\right\rangle Zn + ZnJ_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O;$$

das nach dieser Gleichung erhaltene **Dimethylphtalid** wird beim Erhitzen mit kaustischen Alkalien in Aceton und Benzoësäure gespalten. Benutzt man bei obiger Reaction Propyljodid oder Isopropyljodid, so werden nicht die dialkylirten Derivate, sondern Monopropyl- und Monoisopropyl-Phtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_3H_7)\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ erhalten. Diese Verbindungen zeigen einen an Sellerie erinnernden Geruch (vgl. in Gruppe C das Sedanolid — ein hydrirtes Butylphtalid).

Unter den Homologen der m- und p-Oxymethylbenzoësäuren sind die **Oxyisopropylbenzoësäuren**[4] $(CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ deshalb von Wichtigkeit, weil sie durch Oxydation des m- und p-Cymols mit Kaliumpermanganat entstehen und diese Bildung:

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \longrightarrow CO_2H\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_3)_2$$

— ein Beispiel der directen Hydroxylirung tertiärer H-Atome (vgl. Bd. I, S. 742) — zweckmässig zur Identificirung der beiden, in der Natur verbreiteten Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 110) benutzt werden kann. Die meta-Säure schmilzt bei 123—124°, die para-Säure bei 156—157°.

Wie die Ortho-Oxymethylbenzoësäure ein γ-Lacton — das Phtalid — bildet, so würde wahrscheinlich die **Ortho-ω-Oxyäthylbenzoësäure** ein δ-Lacton liefern:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot OH\\CH_2\cdot CH_2\cdot OH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot O\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right.$$

Diese Säure und ihr Lacton, deren Kentniss wohl von Interesse wäre, sind indessen als solche noch nicht bekannt. Ein Dibromderivat des Lactons $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot O\\CHBr\cdot CHBr\end{matrix}\right.$ liegt in dem Bromid des S. 705 besprochenen Isocumarins vor. Ueber phenolätherartige Derivate vgl. S. 708. Ein Oxycarboxylderivat des Lactons — das δ-Lacton der o-Carboxy-Phenyl-

[1] Günther, Ber. **23**, 1061 (1890). — Reinglass, Ber. **24**, 2421 (1891).

[2] Banse, Ber. **27**, 2170 (1894).

[3] Vgl. z. B.: Kothe, Ann. **248**, 56 (1888). — Gucci, Ber. **25 Ref.**, **948** (1892). Gazz. chim. **28** I, 297; II, 501 (1898). Chem. Centralbl. **1901** II, 415. — Ciamician u. Silber, Ber. **30**, 1424 (1897).

[4] R. Meyer, Ann. **219**, 248 (1883). — Widmann u. Bladin, Ber. **19**, 583 (1886). — Fileti u. Abbona, Gazz. chim **21** II, 399 (1891). — Wallach, Ann. **275**, 159 (1893).

glycerinsäure — entsteht aus dem β-Naphtochinon durch Einwirkung von unterchloriger Säure; diese eigenthümliche Reaction[1] ist vielleicht durch Annahme der folgenden Zwischenstufen zu erklären:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot CO\\ \cdot\\ CH:CH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot OH\\ CH:CH\cdot CO\cdot OH\end{matrix}\right.$$

β-Naphtochinon

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot OH\\ CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO\cdot OH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{——}O\\ \cdot\\ CH(OH)\cdot CH\cdot CO\cdot OH\end{matrix}\right. .$$

δ-Lacton der Carboxy-Phenyl-glycerinsäure

Erhitzt man das eben genannte Lacton mit Salzsäure, so spaltet es Wasser ab unter Bildung einer ungesättigten Lactonsäure (Isocumarincarbonsäure), deren Silbersalz bei der trockenen Destillation reichlich Isocumarin liefert:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{——}O\\ \cdot\\ CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot O\\ \cdot\\ CH:C\cdot CO_2H\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot O\\ \cdot\\ CH:CH\end{matrix}\right. .$$

Isocumarincarbonsäure — Isocumarin

In dem **Isocumarin**[2] — einem schön krystallisirenden, bitter schmeckenden Körper vom Schmelzpunkt 47° und Siedepunkt 285—286° — liegt das δ-Lacton einer ungesättigten Alkoholsäure, der Ortho-ω-Oxyvinylbenzoësäure $OH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, vor. Vom Cumarin (S. 672 ff.) — dem δ-Lacton einer ungesättigten Phenolsäure — unterscheidet es sich durch die Geruchlosigkeit und besonders durch die grössere Beweglichkeit des Lactonsauerstoffatoms, welches leicht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gegen die Imidgruppe unter Bildung des Isocarbostyrils:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot NH\\ \cdot\\ CH:CH\end{matrix}\right. \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):N\\ |\\ CH\text{——}CH\end{matrix}\right.$$

(Oxyisochinolin, s. Isochinolin-Derivate im 3. Buch)

ausgetauscht wird.

Mit dem Isocumarin isomer ist das Methylenphtalid:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}CH_2\\ \quad\rangle O\\ CO\end{matrix}\right. ,$$

gleichfalls das Lacton — aber ein γ-Lacton — einer ungesättigten Alkoholsäure, der Ortho-α-Oxyvinylbenzoësäure. Doch geht es bei der Wasseraufnahme nicht in diese Oxysäure, sondern in die durch einen Bindungswechsel daraus entstehende Ketonsäure (o-Acetylbenzoësäure):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):CH_2\\ CO_2H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\ CO_2H\end{matrix}\right.$$

[1] Bamberger u. Kitschelt, Ber. **25**, 888, 1138 (1892). — Vgl. Zincke, ebenda 399.
[2] Bamberger u. Frew, Ber. **27**, 198 (1894).

über, zu welcher es also in analoger Beziehung steht, wie die Angelicalactone (Bd. I, S. 789) zur Lävulinsäure (Bd. I, S. 972). Dieser Beziehungen wegen möge das Methylenphtalid — und ähnliche Verbindungen (Phtalylessigsäure, S. 738) — bei den Ketonsäuren (S. 735 ff.) besprochen werden.

III. Phenolalkoholsäuren.

Die denkbar einfachsten Phenolalkoholsäuren sind die **Oxymethyl-Oxybenzoësäuren** *(Methylol-Oxybenzencarbonsäuren)*:

$$OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CH_2\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{cases}.$$

Man kann zu ihnen gelangen, indem man die Oxybenzoësäuren der Reimer-Tiemann'sche Reaction (Einwirkung von Chloroform in alkalischer Lösung, vgl. S. 516) unterwirft und die so erhaltenen Aldehydooxybenzoësäuren mit Natriumamalgam reducirt[1]:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CHO\\ CO_2H\end{cases} \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CH_2\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{cases}.$$

Desgleichen erhält man sie, wenn man die Oxybenzoësäuren mit Gemischen von Formaldehyd und starken Halogenwasserstoffsäuren — welche wie Halogenmethylalkohol $CH_2(OH)\cdot Hal$ (vgl. Bd. I, S. 612) reagiren — behandelt und die Produkte dieser Reaction (Halogenmethyl-Oxybenzoësäuren) mit Wasser umsetzt[2]:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CH_2Cl\\ CO_2H\end{cases} \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CH_2\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{cases}.$$

Zu Oxyderivaten bezw. Alkoxyderivaten des Phtalids gelangt man durch eine Reactionsfolge[3], welche ihren Ausgang von der Condensation des Chlorals mit m-Oxybenzoësäure oder mit den Estern der m-Alkoxybenzoësäuren und der 3.5-Dialkoxybenzoësäuren nimmt:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH + CHO\cdot CCl_3 = OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CO\\ CH\cdot CCl_3\end{cases}\!\!>O + H_2O;$$

die hiernach entstehenden Trichlormethyl-Phtalidderivate gehen durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien in die entsprechenden Phtalidcarbonsäuren über, welch' letztere beim Erhitzen Kohlensäure unter Bildung der hydroxylirten (bezw. alkoxylirten) Phtalide abspalten:

$$OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CO\\ CH\cdot CCl_3\end{cases}\!\!>O \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CO\\ CH\cdot CO_2H\end{cases}\!\!>O \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\begin{cases}CO\\ CH_2\end{cases}\!\!>O.$$

[1] Reimer, Ber. **11**, 790 (1878).
[2] Bayer u. Co., D. R.-Pat. Nr. 113 512. Chem. Centralbl. **1900 II**, 796.
[3] Fritsch, Ann. **296**, 344 (1897).

Unter den einzelnen Verbindungen dieser Art ist das **Meconin**[1] (früher auch Opianyl genannt) hervorzuheben, welches schon 1830 Couerbe — unabhängig von ihm auch Dublanc — im Opium entdeckte; durch spätere Untersuchungen wurde es als ein dimethoxylirtes Phtalid, und zwar als das Lacton der *1-Methylol-3.4-dimethoxybenzencarbonsäure (2)*:

$$\text{O·CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{·O}-\text{C}_6\text{H}_2\begin{cases}-\text{CO}\\-\text{CH}_2\end{cases}\text{>O}$$

erkannt. Das Meconin — weisse, unzersetzt sublimirbare, geruchlose, bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkt 101—102°, bei 15·5° in 700 Th., bei 100° in 22 Th. Wasser löslich — steht sonach zur Narcotin-Hemipinsäure (S. 656—657) in derselben Beziehung, wie das Phtalid zur Phtalsäure. Ausser im Opium ist es auch in der Wurzel von Hydrastis canadensis gefunden; es bildet sich ferner neben anderen Körpern bei der Oxydation des Narcotins mit Salpetersäure. Beweisend für seine Constitution ist seine Entstehung durch Reduction der Opiansäure (S. 717—718) und seine Synthese durch Anwendung der oben erläuterten Chloralmethode auf die Veratrolcarbonsäure:

$$\text{O·CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{·O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO·OH}\,.$$

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Hemipinsäure übergeführt. Durch Alkalien geht es in die Salze der Meconinsäure $(CH_3·O)_2C_6H_2(CH_2·OH)·CO_2H$ über, welche mit stärkeren Säuren wieder das Meconin zurückbilden.

Wenn man auf die gewöhnliche Hemipinsäure diejenigen Reactionen anwendet, welche von der Phtalsäure zum Phtalid führen (S. 700), so gelangt man nicht zum Meconin selbst, sondern zu einem Isomeren, dem **Pseudomeconin**[2] (Schmelzpunkt 123—124°), welchem zufolge dieser Bildung und wegen seiner Verschiedenheit vom Meconin nur die Formel:

$$\text{O·CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{·O}-\text{C}_6\text{H}_2\begin{cases}-\text{CH}_2\\-\text{CO}\end{cases}\text{>O}$$

[1] Couerbe, Ann. **5**, 180 (1833); vgl. Dublanc, Ann. **3**, 127 (1832). — Anderson, Ann. **86**, 190 (1853); **98**, 44 (1856). — Matthiessen u. Forster, Ann. Spl. **1**, 332 (1861). Jb. **1863**, 446. — Beckett u. Wright, Jb. **1876**, 810. — Hessert, Ber. **11**, 240 (1878). — Prinz, J. pr. [2] **24**, 372 (1881). — Wegscheider, Monatsh. **3**, 351 Anm. (1882). — Freund, Ber. **22**, 459 (1889). — Fritsch, Ann. **301**, 352 (1898).

[2] O. Salomon, Ber. **20**, 883 (1887). — Perkin jun., Journ. Soc. **57**, 1072 (1890).

zukommen kann. Durch Alkalien geht es in die Salze der Pseudomeconinsäure über, die auch in freiem Zustande isolirt werden kann, sich also beständiger als Meconinsäure erweist.

Meconinähnliche Verbindungen, welche sich aber von der ω-Oxyäthylbenzoësäure (S. 704) ableiten und die Substituenten in der Meta-Hemipinsäurestellung (vgl. S. 656—657) enthalten, sind bei dem Abbau von Alkaloïden erhalten worden[1]:

I. $CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO \cdot O}_{CH_2 \cdot CH_2}$, II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3 \cdot O-}{CH_3 \cdot O-} C_6H_2\langle{}^{CO \cdot O}_{CH_2 \cdot CH_2}$;

zur Verbindung der Formel I gelangte man beim Abbau des Berberins, zur Verbindung der Formel II beim Abbau des Corydalins. Näheres s. bei diesen Alkaloïden.

Achtunddreissigstes Kapitel.

Aldehydsäuren und Ketonsäuren.

Für die aromatischen Aldehyd- und Keton-Säuren empfiehlt sich eine analoge Eintheilung, wie sie im vorigen Kapitel für die Alkoholsäuren getroffen wurde; sie führt zur Aufstellung der folgenden Unterklassen:

I. Aldehydsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen einer und derselben Seitenkette angehören; einfachstes Beispiel:

$$C_6H_5 \cdot CH\langle{}^{COH}_{CO_2H} .$$

II. Aldehydsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen verschiedenen Seitenketten angehören; einfachstes Beispiel:

$$C_6H_4\langle{}^{COH}_{CO_2H} .$$

III. Aldehydsäuren, welche auch phenolartig bezw. alkoholartig gebundene Hydroxylgruppen enthalten; einfachstes Beispiel:

$$OH \cdot C_6H_3\langle{}^{COH}_{CO_2H} .$$

---

[1] Perkin jun., Journ. Soc. 57, 995, 1020 (1890). — Dobbie u. Lauder, Journ. Soc. 75, 670 (1899).

IV. Ketonsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen einer und derselben Seitenkette angehören; einfachstes Beispiel:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H.$$

V. Ketonsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen verschiedenen Seitenketten angehören; einfachstes Beispiel:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H.$$

VI. Ketonsäuren mit phenolartig bezw. alkoholartig gebundenen Hydroxylgruppen; einfachste Beispiele:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H \quad \text{und} \quad OH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H.$$

Bei dieser Eintheilung sind Säuren, welche zugleich aldehydartig gebundene und ketonartig gebundene Carbonylgruppen enthalten, nicht berücksichtigt, da dieser Fall für das zur Zeit vorhandene Material kaum von Belang ist.

Wie in der Fettreihe (vgl. Bd. I, S. 948—995), so stehen auch in der aromatischen Reihe die Aldehydsäuren in der Zahl der bekannten Vertreter erheblich gegenüber den Ketonsäuren zurück. Doch finden sich unter den Säuren, welche als Aldehydsäuren aufgefasst werden können, einige durch ihr Verhalten besonders bemerkenswerthe Verbindungen. Aus der grossen Zahl der aromatischen Ketonsäuren ist für die nachfolgende Besprechung nur eine beschränkte Auswahl in dem Sinne getroffen, dass an den einfachsten Vertretern die Bildungsweisen und Umsetzungen erläutert sind.

I. Aldehydsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen einer und derselben Seitenkette angehören.

Verbindungen, welche ihrer Bildungsweise zufolge die Ester der einfachsten hierher gehörigen Säure — **Formylphenylessigsäure**[1]:

$$\begin{matrix} HOC \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CO_2H \; —$$

sein könnten, sind von W. WISLICENUS entdeckt. Sie entstehen — entsprechend den analogen, aliphatischen Verbindungen (Formylessigestern, vgl. Bd. I, S. 949—951) — als Natriumverbindungen durch Condensation von Ameisensäureestern mit Phenylessigestern unter dem Einfluss von Natrium:

$$H \cdot CO \cdot OR + CH_2(C_6H_5) \cdot CO \cdot OR = H \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot OR + H \cdot OR.$$

---

[1] W. WISLICENUS, Ber. **20**, 2931 (1887); **28**, 767 (1895); **29**, 742 (1896); **32**, 2837 (1899). Ann. **291**, 147 (1896); **312**, 34 (1900). — v. PECHMANN, Ber. **25**, 1043 (1892). — BISHOP, CLAISEN u. SINCLAIR, Ann. **281**, 398 (1894). — J. TRAUBE, Ber. **29**, 1716 (1896). — BRÜHL, Ann. **291**, 217 (1896). Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 46 (1900). — DRUDE, Ber. **30**, 953 (1897). — BÖRNER, Chem. Centralbl. **1900 I**, 122. — WOLF, ebenda 1098.



Allein es ist schon bei der Besprechung des Formylessigesters und seiner Homologen betont worden, dass für diese Substanzen Constitutionsformeln vorzuziehen sind, welche sie als β-Oxyakrylsäureester erscheinen lassen. Dementsprechend kommen auch für die hier zu behandelnden aromatischen Analoga die Formeln von Estern der **β-Oxy-α-Phenylakrylsäure** oder **Oxymethylen-Phenylessigsäure:**

$$\begin{matrix} OH\cdot CH \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C-CO_2H$$

in Betracht. Nun gelang es Wislicenus, den Methyl- und Aethyl-Ester der phenylirten Säure in je zwei Modificationen herzustellen, welche mit äusserster Leichtigkeit in einander übergehen. Die Deutung dieser Isomerie in dem Sinne, dass hier die „Aldo-Form“ (I) und „Enol-Form“[1] (II)

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \!\!> C-CH(C_6H_5)\cdot CO_2R \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \!\!> C=C(C_6H_5)\cdot CO_2R$$

neben einander existiren, lag sonach sehr nahe; umsomehr als etwa um dieselbe Zeit Claisen und Knorr an anderen Beispielen Beobachtungen sammelten, durch welche die gesonderte Existenz von Keto- und Enol-Formen dargethan wurde, und damit die Eroberung eines Feldes, in dem bislang die Existenzmöglichkeit gewisser Isomerieformen in Folge der Tautomerie-Erscheinungen (vgl. Bd. I, S. 1023—1025) bezweifelt wurde, für das Reich der Isomerie mit grösstem Erfolg in Angriff nahmen (vgl. Bd. II, Th. II, S. 248—249, 254—255, 262—264, 271, 277—278; vgl. auch Bd. II, Th. I, S. 731—732).

Vor der Erörterung der Frage, inwieweit diese Auffassung durch das vorliegende Beobachtungsmaterial gestützt wird, seien nun die wichtigsten Merkmale der beiden isomeren Aethylester, welche als α- und β-Form unterschieden werden, mitgetheilt.

Der α-Ester, den man direct durch mehrfache Vacuum-Destillation des Reactionsproduktes erhält, ist flüssig; Siedepunkt: 135° unter 15 mm Druck; spec. Gew. bei 15°/15°: 1·12435. Er wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensiv blauviolett gefärbt. Er bildet beständige Salze. Man erhält das Natriumsalz durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die absolut ätherische Lösung in fester Form; diese Natriumverbindung scheidet beim Uebergiessen mit Säuren sofort den α-Ester ab; übergiesst man sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser und giesst die Lösung ab, so giebt die so erhaltene concentrirte Lösung mit Eisenchlorid tiefviolette Färbung und mit überschüssiger

[1] Im Sinne der Genfer Nomenclatur (vgl. Bd. I, S. 1091—1097) kann man durch die aus den Endungen „en“ und „ol“ gebildete Bezeichnung „Enol“ nach Brühl [J. pr. [2] 50, 123 (1894)] die Combination einer Doppelbindung mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe ausdrücken.

eiskalter, verdünnter Schwefelsäure wieder den α-Ester. Aus dieser concentrirten Lösung des α-Natriumsalzes fällt Kupfersulfat das sehr beständige α-Kupfersalz, welches auch direct aus der alkoholischen Lösung des α-Esters durch Kupferacetat erhalten wird, aus Alkohol in grünen Nädelchen krystallisirt und krystallalkoholfrei bei 171—173° schmilzt. Mit Phenylisocyanat (vgl. S. 194—195) vereinigt sich der α-Ester bei längerem Stehen in der Kälte zu einem Urethan, indem das ursprünglich flüssige Gemisch vollständig zu einem Krystallbrei erstarrt.

Der β-Ester ist krystallisirt; er schmilzt gewöhnlich bei ca 70°; doch ist der Schmelzpunkt nicht scharf, da beim Schmelzen Umwandlung in den α-Ester erfolgt. Er giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Er bildet gleichfalls Salze, die aber in fester Form weniger beständig als diejenigen des α-Esters sind. Man erhält eine Lösung seines (in fester Form nicht isolirten) Natriumsalzes, wenn man die oben erwähnte concentrirte Lösung des α-Natriumsalzes mit Wasser verdünnt und einige Minuten stehen lässt; die Umwandlung zeigt sich darin, dass Eisenchlorid nunmehr nur sehr schwache Färbung giebt, überschüssige kalte Schwefelsäure den festen β-Ester und Kupfersulfat das Kupfersalz des β-Esters als hellbläulichgrünen Niederschlag ausfällt. Letzteres Salz kann man aus dem β-Ester nicht direct durch Kupferacetat bereiten; vielmehr reagirt Kupferacetat nur langsam auf den β-Ester unter Bildung des α-Salzes. Dass jener Niederschlag das Kupfersalz des β-Esters ist, zeigt die Zersetzung mit Schwefelsäure: es entstehen die Krystalle des β-Esters (ohne Eisenchlorid-Reaction). Das Salz ist aber sehr unbeständig; lässt man es im Exsiccator 24 Stunden stehen, so ist es in das α-Kupfersalz umgelagert; denn Schwefelsäure scheidet nun die Oeltröpfchen des flüssigen α-Esters (mit intensiver Eisenchlorid-Reaction) ab. Mit Phenylisocyanat erfolgt unter denselben Bedingungen, unter denen der α-Ester ein Urethan bildet, beim β-Ester keine Reaction.

Der β-Ester ist im geschlossenen Gefäss unverändert haltbar; im offenen Gefäss erfolgt allmähliche Verflüssigung und Umwandlung in die α-Form (bei nebenhergehender Zersetzung); rasch verläuft diese Umwandlung bei ca 70° — dem scheinbaren Schmelzpunkt des β-Esters (s. oben). Umgekehrt wandelt sich der α-Ester bei gewöhnlicher Temperatur langsam aber vollständig in den β-Ester um, wenn er mit einem Kryställchen der β-Verbindung geimpft wird.

Man kann ferner aus den Natriumsalzen der beiden Ester isomere Säurederivate erhalten. Behandelt man das feste Natriumsalz des α-Esters, in Aether suspendirt, mit Benzoylchlorid in der Kälte, so erhält man das α-Benzoat. Lässt man dagegen auf die verdünnte wässerige Lösung des Natriumsalzes, welche nach Obigem das β-Natriumsalz enthält, Benzoylchlorid einwirken, so entsteht das β-Benzoat. Letzteres ist das beständigere; denn das α-Benzoat geht beim Erhitzen in das β-Benzoat über. Beide Benzoate aber erweisen sich als Verbindungen

mit einer Doppelbindung, da sie 1 Mol. Brom addiren, und müssen daher die gleiche Structurformel:

$$C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$$

besitzen.

Im sonstigen chemischen Verhalten sind keine Unterschiede zwischen dem α- und β-Ester aufgefunden worden.

An der Hand dieses Thatsachenmaterials erscheint für den α-Ester die Formel des Oxymethylenphenylessigesters (Enol-Formel, s. S. 710 Formel II) wohlbegründet; die Fähigkeit zur Salzbildung, die Färbung mit Eisenchlorid, die Reaction mit Phenylisocyanat, die Bildung ungesättigter Acyl-Verbindungen stehen mit dieser Formel durchaus im Einklang.

Dagegen bietet die Aldo-Formel (vgl. S. 710 Formel I) keine genügende Erklärung für das Verhalten des β-Esters. Befindet sich mit ihr zwar das Ausbleiben der Reaction mit Eisenchlorid und mit Phenylisocyanat im Einklang, so steht ihr die Existenz der β-Salze doch entgegen — wenigstens wenn man es für wahrscheinlich hält, dass sich Aldoformen in Bezug auf Acidität ähnlich wie Ketoformen verhalten; denn bei letzteren ist in analogen Fällen (vgl. Bd. II, Th. II, S. 248 — 249, 255, 262, 277) Abwesenheit des Säurecharakters beobachtet. Auch hat die optische Untersuchung des β-Esters ergeben, dass sein Brechungsvermögen nicht den Werth besitzt, den man von einer Aldoform erwarten sollte.

Man kann nun die Existenz von zwei Isomeren auch aus der Enol-Formel ableiten, da diese ja die Möglichkeit der Stereoisomerie bietet:

$$\begin{array}{c} H-C-OH \\ \| \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO-C-C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} OH-C-H \\ \| \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO-C-C_6H_5. \end{array}$$

Allein eine Deutung des Isomerie-Verhältnisses in diesem Sinne, welche für die isomeren Acyl-Derivate:

$$\begin{array}{c} H-C-O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO-C-C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot O-C-H \\ \| \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO-C-C_6H_5 \end{array}$$

wohl berechtigt erscheint, befriedigt wiederum für die nicht acylirten Ester nicht, da sie keinen Grund für das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaction beim β-Ester einsehen lässt. Auch sollte man erwarten, dass von zwei Verbindungen, die im Verhältnisse obiger Raumformeln stehen, eine wesentlich stabiler ist als die andere. Allein die wechselseitigen Uebergänge der α- und β-Ester geben uns keine Veranlassung, eine Form als labil, die andere als stabil zu bezeichnen. Dass in der That beim Uebergang der beiden Formen ineinander nur sehr kleine Energieänderungen stattfinden, zeigen die Werthe der Verbrennungswärme: sie werden für beide Isomeren fast gleich gefunden.

Weiteren Untersuchungen muss also die Aufklärung dieses interessanten Isomeriefalles vorbehalten bleiben. Vielleicht wird sich die Anzahl der Isomeren noch vergrössern. Denn nach neuesten Beobachtungen fällt aus der wässerig-alkalischen Lösung (vgl. S. 710—711) bei sehr tiefen Temperaturen durch plötzlichen Zusatz von eiskalter Schwefelsäure ein Präparat vom ungefähren Schmelzpunkt 100°, das ebenso wie der α- und β-Ester alkalilöslich ist und wie der β-Ester keine Eisenchloridfärbung liefert. Ob hier ein „γ-Ester" oder nur der β-Ester in reinerer Form vorliegt, lässt sich einstweilen nicht beurtheilen.

Zur Zeit können wir nur sagen, dass wir die Oxymethylen-Phenylessigester als solche in den α-Estern, Derivate derselben in den Urethanen der α-Ester und den α- und β-Acylestern kennen, ihre Desmotropisomeren — die Formylphenylessigester — aber nicht mit Sicherheit als solche kennen. Als Derivate der letzteren aber dürfen wir wohl die Produkte ansehen, welche durch Einwirkung von Phenylhydrazin und von Semicarbazid sowohl aus den α- wie aus den β-Estern entstehen:

$$\begin{array}{l} \quad CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5-CH-CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \quad CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad | \\ C_6H_5-CH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$$

und sehr leicht unter Abspaltung von Alkohol in cyclische Verbindungen:

$$\begin{array}{l} \quad CH:N \\ \quad | \qquad\quad >NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH-CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad CH:N \\ \quad | \qquad\quad >N\cdot CO\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot CH-CO \end{array}$$

übergehen. Auch bietet das optische Verhalten Handhaben für die Annahme, dass gewisse Lösungen der α- und β-Ester nicht die Enolformen, sondern die Aldoformen enthalten.

II. Aldehydsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen verschiedenen Seitenketten angehören.

Für den Ortho-Repräsentanten der denkbar einfachsten, hierher gehörigen Säuren — der **Phtalaldehydsäuren** (*Methylalbenzencarbonsäuren*) $CHO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ — und alle Verbindungen von analoger Stellung der Aldehyd- und Carboxyl-Gruppe kommt wiederum eine Tautomeriefrage in Betracht, welche aber von ganz anderer Art ist, wie die im vorigen Abschnitt erörterte. Das Verhalten dieser Säuren lässt die Wahl zwischen den beiden Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases} COH \\ CO\cdot OH \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases} CH(OH) \\ CO \end{cases}\!\!>O;$$

Wirkliche Aldehydsäure — Oxyphtalid

eine Isolirung der beiden Desmotropisomeren ist bisher in keinem Falle gelungen. Die beiden Formeln stehen zu einander in analogem Verhältnisse, wie die Ketonsäureformel und die Lactonformel der Lävulin-

säure (vgl. Bd. I, S. 973—975); in der That ist ja die Stellung von Carbonylgruppe zu Carboxylgruppe bei den Ortho-Aldehydsäuren und bei der Lävulinsäure ganz analog:

$$\begin{array}{l} \diagdown\!\!\diagup CO\cdot H \\ \quad | \\ \diagup\!\!\diagdown CO\cdot OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} \diagup CO\cdot CH_3 \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ \diagdown CO\cdot OH \end{array}.$$

Die o-Phtalaldehydsäure[1] wird am leichtesten aus der Phtalonsäure (S. 737) durch Abspaltung von Kohlensäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot CO_2H\\CO_2H\end{array}\right. - CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot H\\CO_2H\end{array}\right.$$

gewonnen; diese Abspaltung kann entweder durch Eindampfen mit Natriumbisulfitlösung bewirkt werden oder durch Erhitzen mit Anilin nach der allgemeinen Methode zur Ueberführung aromatischer α-Ketonsäuren in die entsprechenden Aldehyde (vgl. S. 479). Man gelangt ferner zur o-Phtalaldehydsäure vom o-Xylol aus, indem man dasselbe mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzt und das so erhaltene Pentachlorderivat mit Wasser kocht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHCl_2\\CCl_3\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHO\\CO\cdot OH\end{array}\right.;$$

vom Phtalid (S. 699—701) aus, indem man dieses mittelst Brom bei 140° in Bromphtalid überführt, das dann durch warmes Wasser zersetzt wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\CO\end{array}\right\rangle O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHBr\\CO\end{array}\right\rangle O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH(OH)\\CO\end{array}\right\rangle O;$$

vom o-Toluidin durch Ueberführung in o-Tolunitril, Chloriren des siedenden Tolunitrils zu o-Cyanbenzalchlorid und Erhitzen des letzteren mit rauchender Salzsäure oder Silbernitratlösung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\CN\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHCl_2\\CN\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHO\\CO\cdot OH\end{array}\right.;$$

die Bildung durch Oxydation der o-Zimmtcarbonsäure wurde schon S. 621 erwähnt.

---

[1] Colson u. Gautier, Bull. **45**, 509 (1886). — Racine, Ann. **239**, 78 (1887). — Gabriel u. Weise, Ber. **20**, 3197 (1887). — Ehrlich, Monatsh. **10**, 575 (1889). — Allendorf, Ber. **24**, 2346, 3264 (1891). — Drory, Ber. **24**, 2571 (1891). — Gabriel u. Neumann, Ber. **26**, 523 (1893). — C. Liebermann u Bistrzycki, Ber. **26**, 531 (1893). — Liebermann, Ber. **29**, 179 (1896). — Glogauer, Ber. **29**, 2036 (1896). — Gabriel u. Eschenbach, Ber. **30**, 3024 Anm. (1897). — Hamburger, Monatsh. **19**, 427 (1898). — Graebe u. Trümpy, Ber. **31**, 369 (1898). — Soc. chim. des usines du Rhône, D. R.-Pat. Nr. 97241. Chem. Centralbl. **1898 II**, 524. — Bistrzycki u. Herbst, Ber. **34**, 1017 (1901).

Die nach diesen Reactionen entstehende Substanz — viereckige Blättchen vom Schmelzpunkt 97°, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich — erweist sich einerseits als Aldehyd durch das Reductionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, durch die Röthung von fuchsinschwefliger Säure (vgl. Bd. I, S. 393) und durch ihre glatten Reactionen mit typischen Carbonylreagentien, wie Hydroxylamin und Diamid (Näheres s. unten); andererseits als echte Carbonsäure durch stark saure Reaction und Bildung wohl charakterisirter Salze mit 1 Aequivalent Basis. Das den aromatischen Aldehyden eigenthümliche Verhalten gegen Alkali (vgl. S. 466, 481) finden wir auch bei dieser Aldehydsäure wieder; denn durch verdünnte Kalilauge wird sie bei 40° theils zur entsprechenden Alkoholsäure (der o-Oxymethylbenzoësäure, S. 701) reducirt, theils zur entsprechenden Dicarbonsäure — der gewöhnlichen Phtalsäure — oxydirt.

Allein in anderen Reactionen führt die Substanz zu Derivaten, welche sich vom Oxyphtalid (s. S. 713 die Formel) ableiten. So liefert sie beim Erhitzen auf 240—250° ein Anhydrid (Nadeln vom Schmelzpunkt 221°), das auch durch Erhitzen der Phtalaldehydsäure mit Bromphtalid entsteht und als Diphtalidäther:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle O \quad\text{—O—}\quad O\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

formulirt werden muss, da es keine Aldehydreactionen mehr zeigt. So condensirt sie sich mit Aceton zu Verbindungen, die als Phtalidderivate:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\text{—}CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

und

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle O \quad\text{—}CH_2\text{—}CO\text{—}CH_2\text{—}\quad O\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

aufzufassen sind; denn die zur Concurrenz stehenden — vielleicht die primären Condensationsprodukte wiedergebenden[1] — Formeln:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\cdot CO\cdot CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. \quad\text{und}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\\CO_2H\qquad\qquad CO_2H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

würden keine Rechenschaft darüber geben, warum diese Condensationsprodukte keinen Carbonsäure-Charakter zeigen und mit Brom unter Substitution — nicht unter Addition — reagiren.

Mit salzsaurem Hydroxylamin erzeugt die Säure in wässeriger Lösung das normale Aldoxim — der Formel $OH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ entsprechend eine einbasische Säure —, in alkoholischer Lösung aber ein in kalter Sodalösung nicht lösliches Oximanhydrid, welches bei raschem Erhitzen auf 120° sich in das isomere Phtalimid umlagert:

---

[1] Vgl. Fulda, Monatsh. 20, 709 (1899).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:N\\ |\\ CO\cdot O\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{\lessgtr}^{NH}\\ \quad\rangle O\\ CO\end{matrix}\right. \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle NH$$

— und zwar unter so plötzlicher Wärmeentwickelung, dass die Substanz in's Sieden geräth (vgl. hierzu S. 719 das Hydroxylaminderivat der Opiansäure); erhitzt man langsam, so gelingt es als intermediäres Umlagerungsprodukt die durch weiteres Erhitzen in Phtalimid übergehende o-Cyanbenzoësäure zu fassen (vgl. S. 585).

Mit Diamid entsteht zunächst die Benzalazin-Dicarbonsäure (Formel I bezw. ihr Anhydrid, dann Phtalazon (Formel II):

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:N\cdot N:CH\\ CO_2H \quad CO_2H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \qquad \text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:N\\ \cdot\\ CO\cdot NH\end{matrix}\right. .$$

Die beiden Stellungsisomeren[1] der o-Phtalaldehydsäure — die Isophtalaldehydsäure [*1-Methylalbenzencarbonsäure* (*3*)] und Terephtaldehydsäure [1-Methylalbenzencarbonsäure (4)] — erhält man aus dem m- bezw. p-Tolunitril (vgl. S. 293—294), indem man durch Chloriren in der Hitze zunächst m- bezw. p-Cyanbenzylchlorid, daraus durch Kochen mit Kupfernitratlösung m- bezw. p-Cyanbenzaldehyd darstellt und letztere Verbindungen (die Nitrile der Phtalaldehydsäuren durch concentrirte Salzsäure verseift:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ CN\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\ CN\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ CN\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Die p-Säure ist auch durch vorsichtige Oxydation des Terephtaldehyds (S. 487) gewonnen worden.

Während bei der eben erwähnten Reactionsfolge der m- und p-Cyanbenzaldehyd (die Nitrile der m- und p-Phtalaldehydsäuren) ohne Schwierigkeit entstehen, ist es nicht gelungen, den o-Cyanbenzaldehyd in freiem Zustande zu fassen[2].

III. Aldehydsäuren, welche auch phenolartig gebundene Hydroxylgruppen enthalten.

Man gelangt synthetisch zu Säuren dieser Gruppe mit Hülfe der Reimer-Tiemann'schen Reaction (S. 516), indem man auf Phenolcarbonsäuren Chloroform und Alkali einwirken lässt[3], z. B.:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \longrightarrow OH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\ CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Auch erreicht man die Einführung der Aldehydgruppe in das Molecül einer Phenolcarbonsäure, wenn man gleichzeitig Formaldehyd und ein

---

[1] Löw, Ann. **231**, 365 (1885). — Reinglass, Ber. **24**, 2422 (1891).

[2] Vgl. Posner, Ber. **30**, 1693 (1897).

[3] Vgl.: Reimer u. Tiemann, Ber. **9**, 1268 (1876); **10**, 1562 (1877). — Tiemann u. Landshoff, Ber. **12**, 1334 (1879).

aromatisches Hydroxylaminderivat einwirken lässt[1]; im Sinne der Gleichung:

$$(OH)(CO_2H)C_6H_4 + CH_2O + NH(OH)\cdot R = (OH)(CO_2H)C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot R + H_2O$$
$$= (OH)(CO_2H)C_6H_3\cdot CH : N\cdot R + 2H_2O$$

bildet sich das Anil einer Oxyaldehydsäure, welches in die Oxyaldehydsäure selbst und das dem angewendeten Hydroxylaminderivat entsprechende Amin gespalten werden kann:

$$(OH)(CO_2H)C_6H_3\cdot CH : N\cdot R + H_2O = (OH)(CO_2H)C_6H_3\cdot CHO + H_2N\cdot R.$$

Allein die derart synthetisch erhältlichen Säuren sind wenig untersucht. Weit mehr Interesse beansprucht eine auf's Eingehendste bearbeitete, durch Abbau von Naturprodukten erhaltene Aethersäure dieser Gruppe von der Constitution:

$CH_3\cdot O$

$CH_3\cdot O$— [Benzolring] —$CO\cdot OH$

—COH

1-Methylal-3.4-Dimethoxybenzencarbonsäure (2),

welche ihrer Beziehung zu den Opium-Alkaloïden wegen **Opiansäure**[2] genannt wird. LIEBIG und WÖHLER entdeckten sie bei der Oxydation des Narcotins; später ist sie auch durch Oxydation des Alkaloïds „Hydrastin" erhalten worden; auf ihre reichliche Bildung aus dem Narcotin aber gründet man stets ihre Darstellung; die Opiansäure wird dadurch die am leichtesten zugängliche Ortho-Aldehydsäure.

Die sichere Kenntniss der Structur der Opiansäure ist von erheblicher Wichtigkeit für die Constitutions-Erforschung auf dem Gebiet der Alkaloïde. Die obige Formel ergiebt sich — abgesehen von der tautomeren Oxyphtalidformel (vgl. unten) — als die allein berechtigte aus den folgenden Thatsachen. Die Opiansäure ist eine einbasische Säure und enthält daher eine Carboxylgruppe; durch Erhitzen mit Jodwasser-

[1] GEIGY u. Co., D. R.-Pat. Nr. 105 798. Chem. Centralbl. **1900** I, 523.

[2] LIEBIG u. WÖHLER, Ann. **44**, 126 (1842). — WÖHLER, Ann. **50**, 1 (1844). — BLYTH, ebenda 36. — ANDERSON, Ann. **86**, 193 (1853). — MATTHIESSEN u. FORSTER, Ann. Spl. **1**, 332 (1861). Jb. **1867**, 519. — C. LIEBERMANN u. CHOJNACKI, Ann. **162**, 322 (1872). — BECKETT u. WRIGHT, Journ. Soc. **1876** I, 281. — WRIGHT, Journ. Soc. **32**, 545 (1877). — PRINZ, J. pr. [2] **24**, 353 (1881). — LIEBERMANN, Ber. **19**, 763, 2275, 2923 (1886); **29**, 174 (1896). — LIEBERMANN u. KLEEMANN, Ber. **19**, 2278 (1886); **20**, 881 (1887). — FREUND u. WILL, Ber. **19**, 2799 (1886). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 268 (1889). — WEGSCHEIDER, Monatsh. **3**, 348, 789 (1882); **13**, 252, 703 (1892); **14**, 311 (1893); **17**, 111 (1896). — PERKIN jun., Journ. Soc. **57**, 1070 (1890). — GOLDSCHMIEDT u. EGGER, Monatsh. **12**, 49 (1891). — LIEBERMANN u. STOHMANN, Ber. **25**, 89 (1892). — LIEBERMANN u. BISTRZYCKI, Ber. **26**, 531 (1893). — BISTRZYCKI u. HERBST, Ber. **34**, 1016 (1901).

stoffsäure können zwei Methylgruppen als Methyljodid abgespalten werden, woraus sich die Gegenwart zweier Methoxylgruppen ergiebt, — das Reactionsprodukt ist „Noropiansäure" $(OH)_2C_6H_2(CHO)(CO_2H)$; die Aldehydgruppe endlich giebt sich z. B. dadurch zu erkennen, dass durch Kalilauge gleichzeitig Reduction zum Meconin (S. 707) und Oxydation zur Hemipinsäure (S. 656—657) erfolgt (vgl. S. 715 das analoge Verhalten der o-Phtalaldehydsäure). Was die Stellung der Gruppen betrifft, so können in Folge der Oxydirbarkeit zu gewöhnlicher Hemipinsäure nur die beiden Formeln:

I. Benzolring mit $O\cdot CH_3$ (oben), $CH_3\cdot O$ (links), CO_2H (rechts oben), COH (rechts unten)

II. Benzolring mit $O\cdot CH_3$ (oben), $CH_3\cdot O$ (links), COH (rechts oben), CO_2H (rechts unten)

in Betracht gezogen werden; von diesen wird aber die zweite — sie kommt der Pseudoopiansäure (s. S. 719) zu — dadurch für die Opiansäure ausgeschlossen, dass beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Natronkalk durch Abspaltung der Carboxylgruppe der Methyläther des Vanillins (S. 521—523) entsteht.

Opiansäure krystallisiert in feinen Prismen, schmilzt bei 150° und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem erheblich löslich; K = 0·0882. Ihre Umsetzungen sind denjenigen der o-Phtalaldehydsäure (S. 715—716) so analog, dass eine besondere Schilderung hier unnötig erscheint; doch sei hervorgehoben, dass das Verhalten der Ortho-Aldehydsäuren — namentlich auch in Bezug auf ihre chemische Doppelnatur als Aldehydsäuren und Oxyphtalide — bei der länger bekannten und leichter zugänglichen Opiansäure grösstentheils früher und eingehender untersucht ist, als bei dem oben in seinen Hauptzügen gezeichneten einfachsten Vertreter dieser Körperklasse. Die Doppeldeutigkeit des chemischen Verhaltens wird bei der Opiansäure dadurch besonders schlagend illustriert, dass es gelingt, ihre Ester in je zwei Formen zu erhalten, je nachdem man die Säure direct mit Alkoholen kocht oder ihr Silbersalz mit Alkylhalogeniden umsetzt; man wird nicht fehlgehen, wenn man die im ersteren Falle entstehenden, schon durch heisses Wasser sehr leicht verseifbaren Produkte als „Pseudo-Ester" — Derivate eines Oxymeconins — im Sinne der Formel I, die im zweiten Falle gebildeten, durch Wasser kaum verseifbaren Verbindungen aber als normale Aldehydsäureester (Formel II) auffasst:

$$\text{I.}\quad (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(O\cdot R)\\CO\end{matrix}\right\rangle O \qquad\qquad \text{II.}\quad (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CHO\\CO\cdot OR\end{matrix}\right. ;$$

für diese Formulierung boten sich auch beim Studium des Verhaltens der isomeren Ester gegenüber „Carbonyl-Reagentien" Anhaltspunkte.

Betont sei ferner noch, dass für die Umlagerung des Opiansäure-Oxim-anhydrids in Hemipinimid, welche der Umwandlung des entsprechenden Phtalaldehydsäure-Derivats in Phtalimid (S. 715—716) ganz analog ist und gleichfalls mit ausserordentlicher Heftigkeit verläuft, die Reactionswärme (durch Bestimmung der Verbrennungswärme der beiden Isomeren) gemessen ist: es ergab sich ein Werth, wie er in ähnlicher Höhe sonst bei der Umlagerung isomerer Verbindungen kaum beobachtet ist. Er übersteigt z. B. die moleculare Umlagerungswärme der Maleïnsäure zu Fumarsäure um mehr als das achtfache. Dieser interessante Befund steht in eigenthümlichem Gegensatz zu dem Resultat, welches die thermochemische Untersuchung der isomeren Formylphenylessigester (S. 712) ergab.

Einer mit der Opiansäure isomeren und sich ihr sehr ähnlich verhaltenden Säure — der **Pseudoopiansäure**[1] (Schmelzpunkt 121—122°) — ist Perkin jun. beim Abbau des Berberins begegnet. Da diese Säure durch Reduction das Pseudomeconin (S. 707) liefert, ihr Oxim sich durch Erhitzen in Hemipinimid verwandelt, so muss ihr Molecül ebenfalls die Gruppirung

$O\cdot CH_3$

$CH_3\cdot O$—[Benzolring]—$C\cdot$

—$C\cdot$

enthalten. Ihre Verschiedenheit von der Opiansäure wird verständlich, wenn man ihr die Formel II (auf Seite 718) zuerteilt, also Aldehyd- und Carboxyl-Gruppe in umgekehrter Reihenfolge wie in der Opiansäure annimmt. Damit erhält sie die rationelle Bezeichnung: *1-Methylal-5.6-Dimethoxybenzencarbonsäure (2).*

IV. Ketonsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen einer und derselben Seitenkette angehören.

Die denkbar einfachste Säure dieser Gruppe und zugleich die einfachste aromatische Ketonsäure überhaupt besitzt die Structurformel:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H,$$

in welcher man die Combination des einfachsten aromatischen Restes mit einer Carbonyl- und einer Carboxyl-Gruppe erkennt; man kann sie als Benzoylameisensäure oder als Phenylglyoxylsäure (vgl. Glyoxylsäure, Bd. I, S. 948) bezeichnen. Sie bildet den Anfangspunkt einer sehr vollständig ausgebauten homologen Reihe: der aromatischen α-Ketonsäuren vom Typus $R\cdot CO\cdot CO_2H$, wo R Phenyl bezw. seine Homologen (Tolyl, Xylyl etc.) bedeutet. Diese Reihe ist deshalb so eingehend bearbeitet, weil ihre Glieder bei mehreren, präparativ sehr wich-

[1] Perkin jun., Journ. Soc. 57, 1000, 1065 (1890).



tigen Reactionen (vgl. S. 721) Zwischenprodukte bilden. Aus diesem Grunde seien auch hier zunächst die **Bildungsprocesse** angeführt, welche zur Gewinnung dieser Säuren hauptsächlich dienen.

Diejenige Reactionsfolge, durch welche CLAISEN[1] zur Entdeckung der einfachsten aromatischen α-Ketonsäure geführt wurde, — nämlich die Umsetzung des Benzoylchlorids zum Benzoylcyanid (vgl. S. 722) und die Verseifung des letzteren mit kalter rauchender Salzsäure:

$$C_6H_5 \cdot COCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CN \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot OH$$

— hat für die Darstellung anderer Glieder der Reihe kaum präparative Bedeutung erlangt.

Zur leichten Gewinnung der grossen Mehrzahl dieser Säuren haben vielmehr als Ausgangsprodukte meist die aromatischen **Methylketone** — das Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ und seine Kernhomologen — gedient, deren an Carbonyl gebundene Methylgruppe bei der Oxydation mittels kalter alkalischer Kaliumpermanganatlösung in die Carboxylgruppe übergeht[2].

Neuerdings wird empfohlen, die Methylketone zunächst mittels Brom in Schwefelkohlenstofflösung in Brommethylketone (wie $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$) überzuführen und letztere mit Permanganatlösung zu oxydieren[3].

Von den Methylketonen gelangt man ferner zu den Nitrilen[4] der arylirten[5] Glyoxylsäuren, indem man sie durch Amylnitrit (Bd. I, S. 207) in Gegenwart von Natriumäthylat in Isonitrosoketone vom Typus des Isonitrosoacetophenons (vgl. S. 496) verwandelt, welche dann der Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid unterworfen werden:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{C}O \cdot CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{C}O \cdot CH:N \cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{C}O \cdot C \vdots N \end{array}.$$

Direct von den aromatischen **Kohlenwasserstoffen** gelangt man zu den Aethylestern der Aryl-Glyoxylsäuren[5], indem man Aethoxalylchlorid $Cl \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (vgl. Bd. I, S. 648) in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lässt[6], z. B.:

$$CH_3 \cdot C_6H_5 + Cl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = HCl + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

---

[1] Ber. 10, 429 (1877).

[2] Vgl. die Citate in der Fussnote 3 auf S. 490. — Vgl. ferner: DITTRICH u. V. MEYER, Ann. 264, 139, 147 (1891). — V. MEYER u. MOLZ, Ber. 30, 1273 (1900). — v. SCHERPENZEEL, Rec. trav. chim. 19, 377 (1901); 20, 328 (1901).

[3] VERLEY, Bull. [3] 17, 912 (1897).

[4] CLAISEN u. MANASSE, Ber. 20, 2196 (1887). — SÖDERBAUM, Ber. 24, 1382 (1891); 25, 3459 (1892).

[5] Man fasst neuerdings die einwerthigen Reste der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Phenyl, Tolyl u. s. w.), deren freie Valenz dem Benzolkern angehört, durch die Bezeichnung „Aryl" zusammen; vgl. VORLÄNDER, J. pr. [2] 59, 247.

[6] JACOBSEN, Ber. 22, 1218 (1889). — BOUVEAULT, Compt. rend. 122, 1062, 1207 (1895). Bull. [3] 15, 1014 (1896); 17, 363, 366, 940 (1897). — Vgl. auch ROSER, Ber. 14, 940 (1881).

— eine von Bouveault neuerdings vielbenutzte Reaction, für welche als Medium ein Gemisch von Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff empfohlen wird, und bei welcher der Ester theilweise gleich zur freien Säure verseift wird.

Zu Condensationsprodukten der aromatischen Amine mit den Nitrilen der Arylglyoxylsäuren sind vor Kurzem Ehrlich und Sachs auf zwei interessanten Wegen gelangt, die vielleicht in Zukunft auch für die Gewinnung der Arylglyoxylsäuren selbst von Nutzen sein werden. Solche Produkte entstehen nämlich einerseits[1,2] durch Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Verbindungen vom Typus des Benzylcyanids (vgl. S. 598) in Gegenwart alkalischer Mittel, wie Soda oder Trinatriumphosphat, z. B.:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + CH_2(CN)\cdot C_6H_5 = H_2O + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5;$$

andererseits[2] erhält man sie aus den Cyanhydrinen der aromatischen Aldehyde durch Umsetzung mit Anilin und Oxydation der so entstehenden α-Anilidonitrile (zweckmässig mittels Kaliumpermanganat in Acetonlösung), z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CN} \longrightarrow C_6H_5\cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C_6H_5}{CN} \longrightarrow C_6H_5\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\!\!/\!\!/ N\cdot C_6H_5}{CN}.$$

Manche dieser Condensationsprodukte können durch Mineralsäuren in Amin und Ketonsäurenitril gespalten werden, z. B.:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5 + H_2O = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + CO(CN)\cdot C_6H_5.$$

Die für präparative Zwecke wichtigsten Umformungen der Arylglyoxylsäuren sind die folgenden:

a) Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen sie in Arylglykolsäuren (vgl. S. 691) über, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H + 2H = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

b) Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade liefern sie unter Kohlenoxyd-Abspaltung die Säuren der Benzoësäurereihe, z. B.:

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H - CO = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH.$$

c) Durch Erwärmen mit Anilin gelangt man unter Kohlendioxyd-Abspaltung zu den Anilen der aromatischen Aldehyde, aus welchen durch Spaltung mit Säuren die Aldehyde selbst gewonnen werden (vgl. die Gleichungen auf S. 479).

Die **Phenylglyoxylsäure**[3] (Benzoylameisensäure) — der Prototyp dieser Reihe — ist nach den oben angegebenen allgemeinen Bil-

---

[1] Ehrlich u. Sachs, Ber. **32**, 2341 (1899). — Sachs, Ber. **33**, 959 (1900). — Sachs u. Bry, Ber. **34**, 118 (1901).

[2] Sachs, Ber. **34**, 494 (1901).

[3] Claisen, Ber. **10**, 430, 844, 1666 (1877); **12**, 627, 632, 1505 (1879). — Hübner u. Buchka, Ber. **10**, 480 (1877). — Hunaeus u. Zincke, Ber. **10**, 1486 (1877). — Claisen u. Morley, Ber. **11**, 1596 (1878). — Spiegel, Ber. **14**, 1689 (1881). — Buchka

dungsweisen erhalten worden. Interessant ist ferner die von Nef entdeckte Bildung ihrer Amide durch Addition von Benzoylchlorid an Isonitrile (vgl. Bd. I, S. 251) und darauf folgende Zersetzung der entstandenen Imidchloride mit Wasser, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot Cl + >C:N\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl:N\cdot CH_3,$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CCl:N\cdot CH_3 + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3 + HCl.$$

Sie bildet prismatische Krystalle, schmilzt bei 65—66° und ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Destilliren spaltet sie Kohlenoxyd und Kohlensäure ab und liefert ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoësäure, in welchem die Benzoësäure vorherrscht; in wässeriger Lösung kann sie dagegen stundenlang ohne merkliche Veränderung gekocht werden. Ihre Ester vereinigen sich mit Natriumbisulfit zu festen, wohlcharakterisirten Doppelverbindungen. Eine sehr charakteristische Reaction, welche auch den Derivaten der Säure zukommt, ist die intensive — bei der Säure selbst blauviolette — Färbung, welche beim Zusammenbringen mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure auftritt.

Das **Nitril**[1] der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CN$ ist gleichzeitig das Cyanid der Benzoësäure und wird daher gewöhnlich **Benzoylcyanid** genannt. Schon Wöhler und Liebig erhielten diese Verbindung, als sie bei ihren berühmten Untersuchungen über das Benzoylradical (vgl. S. 542) Benzoylchlorid über Quecksilbercyanid destillirten. Sehr reichlich entsteht sie schon in der Kälte beim Zusammenmischen von absoluter Blausäure, Benzoylchlorid und Pyridin in ätherischer Verdünnung. Sie bildet tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 32·5—34° und siedet bei 206—208°. Durch Kalilauge wird sie in Kaliumbenzoat und Cyankalium, durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Benzaldehyd und Blausäure gespalten. Durch Einwirkung von Natrium in Aether entsteht ein dimoleculares Polymeres vom Schmelzpunkt 99—100°, durch Einwirkung von Bromwasserstoff ein trimoleculares Polymeres vom Schmelzpunkt 195°, welch' letzteres sich reichlicher bei der Umsetzung von Benzoylbromid mit Cyansilber bildet.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Phenylglyoxylsäure entsteht zunächst das sehr labile *Syn*-**Phenylglyoxylsäureoxim**[2] (Schmelzpunkt 127°;

---

u. Irish, Ber. **20**, 386 (1887). — Glücksmann, Monatsh. **11**, 248 (1890). — Baden, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 313 (1890). — Fehrlin, Ber. **23**, 1574 (1890). — Claus u. Neukranz, J. pr. [2] **44**, 77 (1891). — v. Pechmann, Ber. **25**, 1054 (1892). — Russanow, Ber. **25**, 3297 (1892). — Nef, Ann. **270**, 271, 318 (1892); **280**, 291 (1894). — V. Meyer, Ber. **26**, 1252 (1893). — Simon, Compt. rend. **118**, 1344 (1894). Ann. ch. [7] **9**, 507 (1896). — Bouveault, Compt. rend. **122**, 1491 (1896). Bull. [3] **15**, 1014 (1896); **17**, 366 (1897).

[1] Wöhler u. Liebig, Ann. **3**, 267 (1832). — Kolbe, Ann. **90**, 62 (1854); **98**, 346 (1856). — Claisen, Ber. **10**, 429 (1877); **12**, 626 (1879); **31**, 1023 (1898). — Frankland u. Louis, Journ. Soc. **37**, 742 (1880). — Thompson, Ber. **14**, 1185 (1881). — Claisen u. Manasse, Ber. **20**, 2195 (1887). — Wache, J. pr. [2] **39**, 260 (1889). — Nef, Ann. **287**, 290, 303 (1896). — Ehrlich u. Sachs, Ber. **32**, 2345 (1899).

[2] A. Müller, Ber. **16**, 1619 (1883). — Hantzsch, Ber. **24**, 41 (1891). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 11 (1892).

K = 1·55), welches mit grösster Leichtigkeit in das stereoisomere *Anti*-Phenylglyoxylsäureoxim (Schmelzpunkt 145°; K = 0·18) übergeht (vgl. S. 501 ff.):

$$\begin{array}{cc} C_6H_5-\overset{}{C}-CO_2H & C_6H_5-C-CO_2H \\ OH-N & N-OH \\ \text{Syn-Phenylglyoxylsäureoxim} & \text{Anti-Phenylglyoxylsäureoxim} \end{array}$$

Die Configuration der beiden Oxime ergiebt sich aus dem Verhalten ihrer Acetylderivate $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Während das Acetylirungsprodukt des bei 145° schmelzenden Oxims unter der Einwirkung von Alkalicarbonat schon bei 0° vollständig in Benzonitril, Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, wird das Acetylderivat des bei 127° schmelzenden Oxims unter den gleichen Bedingungen einfach zu dem ursprünglichen Oxim verseift.

Die Phenylglyoxylsäure kann als die Muttersubstanz eines äusserst wichtigen Oxydationsproduktes des Indigblaus angesehen werden, nämlich des **Isatins**, welches das Anhydrid der o-Aminophenylglyoxylsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\right\rangle CO$$

ist. Auf diese Beziehung sei hier nur hingewiesen, da das Isatin selbst zweckmässig erst im Zusammenhang mit den übrigen, ähnlich constituirten Verbindungen der Indigogruppe bei den Indol-Abkömmlingen (s. drittes Buch) besprochen wird, wozu seine Constitution ebenfalls berechtigt, sobald man die Gegenwart eines stickstoffhaltigen Ringsystems in seinem Molecül in Rücksicht zieht.

Der Schilderung der Phenylglyoxylsäure schliesst sich passend die Erwähnung zweier α-Ketonsäuren an, deren Molecül die für α-Ketonsäuren charakteristische Gruppe $-CO \cdot CO_2H$ nicht direct an den Benzolkern gebunden, sondern von ihm durch Zwischenglieder getrennt enthält, nämlich der Säuren:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H & \text{und} & C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H. \\ \text{Phenylbrenztraubensäure} & & \text{Benzylbrenztraubensäure} \end{array}$$

Zu der **Phenylbrenztraubensäure**[1] (Benzylglyoxylsäure, Phenacetylameisensäure) gelangt man am einfachsten, wenn man Phenylessigester mit Oxalester durch Natrium condensirt:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + CH_2(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$$
$$= C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH$$

und den so entstandenen Phenyloxalessigester mit Schwefelsäure verseift, wobei eine

[1] Plöchl, Ber. **16**, 2815 (1883). — W. Wislicenus, Ber. **20**, 592 (1887). — Erlenmeyer jun., Ber. **22**, 1483 (1889); **33**, 3001 (1900). Ann. **271**, 137 (1892). — Erlenmeyer jun. u. Knight, Ber. **27**, 2222 (1894). — Claisen u. Ewan, Ann. **284**, 287 (1895). — Erlenmeyer jun. u. Kunlin, Ann. **307**, 146 (1899). — Ruhemann u. Stapleton, Journ. Soc. **77**, 241 (1900).

der Säurespaltung des Acetessigesters analoge, durch die β-Stellung einer Carboxäthyl- zur Carbonyl-Gruppe bedingte Reaction eintritt:

$$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + 2H_2O$$
$$= HO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + CO_2 + 2C_2H_5\cdot OH.$$

Man gewinnt sie ferner aus einem Condensationsprodukt zwischen Benzaldehyd und Hippursäure (S. 555) durch Erhitzen mit Natronlauge:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}HO \\ + \\ CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}H \\ \| \\ C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}H \\ \| \\ C\cdot OH \\ \dot{C}O_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ | \\ CO \\ \dot{C}O_2H \end{array}.$$

sowie aus der Phenylglycidsäure (S. 697) durch Kochen mit Salzsäure. Sie bildet Blättchen, schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 154—155° und giebt ein Oxim, Phenylhydrazon etc. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Eisenchlorid: schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Eisenchloridlösung, so nimmt die Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne Färbung an, die nach längerem Stehen verschwindet, aber durch erneutes Schütteln wieder hervorgerufen werden kann.

Sehr interessant ist die Bildung von Nitroderivaten der Phenylbrenztraubensäuren durch directe Condensation von Oxalester (Bd. I, S. 647) mit Nitrotoluolen (S. 157) in Gegenwart von Natriumäthylat:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + NaO\cdot C_2H_5$$
$$= NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2Na + C_2H_5\cdot OH + (C_2H_5)_2O.$$

Die Reaction[1] gelingt nur beim o- und beim p-Nitrotoluol, nicht beim m-Nitrotoluol und zeigt, dass der Phenylrest die Wasserstoffatome der an ihn gebundenen Methylgruppe bis zu einem für Condensationsreactionen genügenden Grade lockert, wenn sein negativer Charakter durch eine o- oder p-ständige Nitrogruppe verstärkt wird (vgl. S. 77, 161).

Die **Benzylbrenztraubensäure**[2] (Phenäthylglyoxylsäure, Hydrocinnamoylameisensäure) wird aus der S. 698—699 beschriebenen β-Benzyliden-α-Oxypropionsäure durch Umlagerung beim Kochen mit verdünnter Natronlauge gewonnen:

$$\begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH \\ \ddot{C}H \\ CO_2H\cdot \dot{C}H(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \dot{C}H \\ CO_2H\cdot \ddot{C}(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \dot{C}H_2 \\ CO_2H\cdot \dot{C}O \end{array};$$

sie entsteht ferner, wenn man Hydrozimmtsäureester (S. 599) mit Oxalester condensirt und das Condensationsprodukt (Benzyloxalessigester) der Ketonspaltung (vgl. Bd. I, S. 984) unterwirft, indem man es mit verdünnter Schwefelsäure kocht:

$$\begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \dot{C}H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ + \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot \dot{C}O\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \dot{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot \dot{C}O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \dot{C}H_2 \\ CO_2H\cdot \dot{C}O \end{array}.$$

Sie schmilzt bei 46—50° und zeigt keine Eisenchloridreaction.

---

[1] Reissert, Ber. **30**, 1030 (1897).

[2] Fittig, Ann. **299**, 9, 28 (1898). — W. Wislicenus u. Münzesheimer, Ber. **31**, 555 (1898). — W. Wislicenus, ebenda 3133.

Die einfachste *β*-Ketonsäure der aromatischen Reihe ist die **Benzoylessigsäure**[1] (Phenacylameisensäure, Acetophenon-*ω*-Carbonsäure):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H .$$

In ihrem Bau ist sie ein vollkommenes Analogon der einfachsten aliphatischen *β*-Ketonsäure, der Acetessigsäure (vgl. Bd. I, S. 960 ff.):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H ;$$

wo die eine Säure den einfachsten Alkylrest (Methyl) enthält, weist die andere den einfachsten Arylrest (Phenyl) auf.

Der einzigen bekannten Bildungsweise des Acetessigesters durch Zusammentritt zweier Molecüle Essigester (vgl. Bd. I, S. 953—954) — dem classischen Beispiel der durch Natrium bezw. Natriumäthylat bewirkten Condensationen — entspricht die unter dem Einfluss dieser Agentien erfolgende Bildung des Benzoylessigesters durch Condensation von Benzoësäureester mit Essigester (Claisen u. Lowman):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 - C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

— eine Reaction, welche als Benzoylirung des Essigesters aufgefasst werden kann. Ebenfalls durch Vereinigung des Benzoylradicals mit dem Reste $CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ entsteht der Benzoylessigester beim Kochen von Benzaldehyd mit Diazoessigester (Bd. I, S. 842) in Toluollösung (Buchner u. Curtius). Auch von dem Cyanessigester kommt man durch einen Benzoylirungsprocess zum Benzoylessigester, indem man das Combinationsprodukt zwischen Benzoylchlorid und Natrium-Cyanessigester (vgl. Bd. I, S. 654) — den Benzoylcyanessigester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ — zunächst durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure in das Benzoylessigsäurenitril (Cyanacetophenon) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ überführt und aus letzterem dann durch Chlorwasserstoff in Alkohol das Chlorhydrat des zugehörigen Imidoäthers $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ bereitet, welches mit wässerigem Alkohol den Benzoyl-

[1] Baeyer, Ber. **15**, 2705 (1882). — Baeyer u. Perkin jun., Ber. **16**, 2128 (1883); 17, 60 (1884). — Perkin jun., Journ. Soc. **45**, 170 (1884); **47**, 254, 280 (1885). — Engelmann, Ann. **231**, 67 (1885). — Buchner u. Curtius, Ber. **18**, 2373 (1885). — Michael u. Browne, Ber. **19**, 1392 (1886). — Claisen u. Lowman, Ber. **20**, 651 (1887). — Haller, Bull. **48**, 25 (1887). — Feist, Ber. **23**, 3737 (1890). — Beckmann u. Paul, Ann. **266**, 15 (1891). — Colefax, Journ. Soc. **59**, 190 (1891). — Perkin sen., Journ. Soc. **61**, 830, 861 (1892); **69**, 1064, 1178, 1238 (1896). — Peratoner, Gazz. chim. **22** [2] 41, (1892). — Bamberger u. Witter, Ber. **26**, 2787 (1893). — Bernhard, Ann. **282**, 153 (1894). — W. Wislicenus, Ber. **28**, 812 (1895); **31**, 3157 (1898). — Claisen, Ann. **291**, 70 (1896). Ber. **29**, 1005 (1896). — C. Goldschmidt, Ber. **29**, 105 (1896). — Drude, Ber. **30**, 952 (1897). — Hantzsch u. Hornbostel, Ber. **30**, 3003 (1897). — Leighton, Am. chem. Journ. **20**, 138 (1898). — R. Schiff, Ber. **31**, 607 (1898). — Hantzsch u. Dollfus, Ber. **35**, 234, 246 (1902).

essigester liefert (Haller). Vom Acetophenon aus gelangt man zum Benzoylessigester, indem man es mit Oxalester condensirt:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$$
$$= C_2H_5\cdot OH + C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$$

und den hierdurch entstandenen Acetophenonoxalester (Benzoylbrenztraubensäureester) auf 230—250° erhitzt, wobei er Kohlenoxyd abspaltet (W. Wislicenus):

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = CO + C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5.$$

Während diese Bildungsweisen Kohlenstoff-Synthesen darstellen, beruht die Reaction, durch welche Baeyer zur Entdeckung des Benzoylessigesters geführt wurde, — nämlich die Wasseranlagerung an Phenylpropiolsäureester (S. 615—616) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure:

$$C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

— auf der Umwandlung einer Verbindung von der gleichen Kohlenstoffatomzahl. Zur Darstellung geht man indess nach Claisen am zweckmässigsten vom Natracetessigester aus, den man zunächst durch Einwirkung von Benzoylchlorid im folgenden Reactionsverhältniss:

2 Natracetessigester + 1 Benzoylchlorid = 1 Natrium-Benzoylacetessigester
+ 1 Acetessigester + 1 NaCl

in die Natriumverbindung des C-Benzoylacetessigesters überführt, welch' letztere durch kurzes gelindes Erwärmen mit wässerigem Ammoniak sehr glatt im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \dot{C}O \end{matrix} + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot OH$$

gespalten wird.

Wie die freie Acetessigsäure (Bd. I, S. 960), so spaltet auch die freie Benzoylessigsäure — Nadeln, bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 103—104° zeigend —, welche man aus dem Ester durch Stehenlassen mit verdünnter Kalilauge und vorsichtiges Ansäuern erhält, sehr leicht Kohlensäure ab, wobei sie natürlich Acetophenon liefert:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H - CO_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3;$$

diese Spaltung erleidet sie langsam schon beim Aufbewahren, rasch beim Schmelzen für sich oder beim Kochen mit verdünnten Säuren. Die Säure giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung prächtige Violettfärbung. Interessant — weil gewissermassen eine Umkehrung der eben besprochenen Spaltung — ist ihre Bildung durch Einwirkung von Wasser auf das Produkt, welches man erhält, wenn man Acetophenon mit Natrium in Aether behandelt und das so entstandene „Acetophenon-Natrium" der Wirkung von Kohlensäure aussetzt (Beckmann und Paul).

Der Aethylester (Benzoylessigester) ist ein angenehm riechendes Oel vom spec. Gew. 1·1311 bei 4°, welches bei 0° noch nicht erstarrt,

unter 10—12 mm Druck bei 147—149° siedet, in Wasser kaum löslich, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist und in verdünntem Alkohol mit Eisenchlorid Rothfärbung giebt. In seinem Verhalten entspricht er durchaus dem Acetessigester. Insbesondere zeigt er gleich diesem den Charakter einer Säure und löst sich daher in verdünntem Alkali auf. Seine Natriumverbindung kann in langen Nadeln erhalten werden; seine Kupferverbindung $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$ fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wässeriger Kupferacetat-Lösung krystallinisch aus und krystallisirt aus Benzol in blassgrünen Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°. Durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Alkylhalogeniden erhält man die den Alkylacetessigestern (vgl. Bd. I, S. 968) entsprechenden Monalkyl- und Dialkyl-Benzoylessigester, wie

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5,$$

welche durch „Ketonspaltung“ in alkylirte Acetophenone, wie:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2,$$

übergehen und daher zweifellos die eingeführten Alkylreste an Kohlenstoff gebunden enthalten. Wie der Natracetessigester bei der Einwirkung von Jod unter Verkuppelung zweier Molecüle mittels Kohlenstoffbindung Diacetbernsteinsäureester liefert, so entsteht aus dem Natrium-Benzoylessigester das entsprechende benzoylirte Produkt — der Dibenzoylbernsteinsäureester (vgl. Bd. II, Th. II, S. 262). Im Gegensatz zu diesen Umsetzungen der Metallderivate, bei denen das eingeführte Radical an Kohlenstoff tritt, steht indess der Verlauf der Acylirung; denn bei der Einwirkung von Acetylchlorid z. B. auf Kupfer-Benzoylessigester entsteht als Hauptprodukt das O-Acetyl-Derivat — der β-Acetoxyzimmtsäureester $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ — und nur als Nebenprodukt das C-Acetyl-Derivat — der Benzoylacetessigester $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Die letztere Reaction zeigt, dass der Benzoylessigester „tautomer“ reagirt, und dass für ihn demnach zwei desmotrope Formeln:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

Wahrer Benzoylessigester — β-Oxyzimmtsäureester,

die im Verhältniss von Keto- und Enol-Form (vgl. S. 710) stehen und den beiden vielfach umstrittenen Structurmöglichkeiten des Acetessigesters (vgl. Bd. I, S. 962 ff.) entsprechen, in Betracht zu ziehen sind. Bei der Besprechung des Acetessigesters wurde für die Metallverbindungen jene Annahme als wahrscheinlicher hingestellt, welche die Metallatome an Kohlenstoff gebunden erscheinen lässt; seit dem Druck jener Stelle hat aber im Gegentheil die besonders von Michael[1] schon lange ver-

[1] Vgl.: J. pr. [2] 37, 473 (1888); 60, 312 (1899); Ber. 34, 3731 (1901). — Eine Zusammenstellung über die Erscheinungen der Tautomerie gab W. Wislicenus in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens“ Bd. II, S. 187—256 (Stuttgart 1897).

fochtene Ansicht, dass die Metallverbindungen von der Enol-Form sich ableiten, also Metall an Sauerstoff enthalten, immer mehr an Verbreitung gewonnen. Dass die Umsetzungen der Metallverbindungen mit organischen Halogenverbindungen für diese Constitutionsfrage nicht von Belang sind, ergiebt sich schon daraus, dass die Produkte der Umsetzung in manchen Fällen der ersten, in anderen Fällen der zweiten Formel entsprechen. Da offenbar nun die Keto- und die Enol-Form sehr leicht in einander übergehen können, so wird man von vorn herein geneigt sein, für wahrscheinlich zu halten, dass bei der Salzbildung von den beiden möglich erscheinenden Salzen:

$$R \cdot CO \cdot CHMe \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \quad \text{und} \quad R \cdot C(O \cdot Me):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

dasjenige entstehen wird, welches das Metallatom an Sauerstoff gebunden enthält; denn sicherlich hat das Metallatom zum Sauerstoff eine grössere Affinität als zum Kohlenstoff. Dieser Schluss hat um so grösseres Gewicht erlangt, seit man in gewissen Fällen die Keto- und Enol-Formen von Polyketonen und Ketonsäureestern als selbstständig existirend nachgewiesen hat und beobachtete, dass immer nur die eine der desmotropisomeren Verbindungen — diejenige, der man auch aus anderen Gründen die Enol-Form zuschreibt — direct zur Salzbildung befähigt ist; vgl. Bd. II, Th. II, S. 248—249, 254—255, 262—263.

Welche von den beiden desmotropen Formeln dem freien Benzoylessigester zuzuschreiben ist, lässt sich aus dem chemischen Verhalten nicht ableiten (vgl. Bd. I, S. 1025); da die uns bekannte Substanz eine Flüssigkeit darstellt, so liegt auch die Möglichkeit vor, dass wir in ihr ein Gemisch der Keto- und der Enol-Form vor uns haben. Für diese Annahme sprechen in der That die Untersuchungen über ihre physikalischen Constanten [magnetisches Drehungsvermögen (Perkin sen.), Absorption elektrischer Schwingungen (Drude)], da sie zu Werthen führen, welche zwischen denjenigen liegen, die sich einerseits für die Keto-, andererseits für die Enol-Form vermuthen lassen. Die Aenderungen, welche diese physikalischen Constanten bei Aenderung der Temperatur zeigen, führen zu der weiteren Annahme, dass mit steigender Temperatur das Mischungsverhältniss der beiden Formen sich im Sinne einer fortschreitenden „Ketisirung" ändert.

Wie der Acetessigester, so ist der Benzoylessigester zu zahlreichen Umsetzungen befähigt, die einerseits auf der Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe, andererseits auf der gegenseitigen Stellung von Carbonyl- und Carboxyl-Gruppe beruhen. Infolge dieser Reactionsfähigkeit, die hier nur durch zwei Beispiele erläutert sei:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot \dot{C}H_2 \end{matrix} + ON \cdot OH = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot \dot{C}:N \cdot OH \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ \dot{N}H \cdot C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C:N— \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N \cdot C_6H_5 + \begin{matrix} H_2O \\ OH \cdot C_2H_5, \end{matrix}$$

ist der Benzoylessigester ein häufig benutztes Ausgangsmaterial für synthetische Untersuchungen geworden, ohne indess an Bedeutung in dieser Hinsicht dem Acetessigester nahe zu kommen.

Zu denjenigen aromatischen β-Ketonsäureestern, welche genau den alkylirten Acetessigestern (vgl. Bd. I, S. 968) entsprechen, kommt man vom Acetessigester, wenn man seine Natriumverbindung mit solchen aromatischen Halogenverbindungen umsetzt, welche bewegliches Halogen enthalten, also z. B. Benzylchlorid oder Halogennitrobenzolen[1]:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot C\cdot H \\ \quad CH_3\cdot C\cdot O\cdot Na \end{array} + Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_5 = NaCl + \begin{array}{c} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot CO \end{array},$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot C\cdot H \\ \quad CH_3\cdot C\cdot O\cdot Na \end{array} + Cl\cdot C_6H_3(NO_2)_2 = NaCl + \begin{array}{c} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \\ CH_3\cdot CO \end{array}.$$

Die einfachste Verbindung dieser Art — den **α-Phenylacetessigester**[2] $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ — kann man jedoch auf diesem Wege nicht erhalten, da ja die Halogenatome, welche direct in dem Benzolkern eingefügt sind, nur dann reactionsfähig sind, wenn sie von anderen negativen Substituenten beeinflusst werden (vgl. S. 113—114, 161). Man gelangt indess zu dieser Verbindung — Flüssigkeit, unter 11 mm Druck bei 145—147° siedend, in überschüssigen Alkalien leicht löslich, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung sich dunkelviolett färbend —, wenn man Essigester mit Benzylcyanid (S. 597—598) durch Natriumäthylat condensirt:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + \begin{array}{c} CH_2\cdot CN \\ C_6H_5 \end{array} = C_2H_5\cdot OH + \begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CN \\ C_6H_5 \end{array}$$

und das so gewonnene Nitril (α-Phenylacetessigsäurenitril) mit alkoholischer Salzsäure verseift.

Vom Acetessigester kommt man zu vielfach untersuchten aromatischen β-Ketonsäureestern durch die Condensation mit aromatischen Aldehyden, welche je nach den Bedingungen zwischen je 1 Mol. Aldehyd und Acetessigester oder zwischen 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Acetessigester sich abspielt. Im ersteren Fall entstehen ungesättigte β-Ketonsäureester, bei Anwendung von Benzaldehyd also der Benzalacetessigester:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot CHO + \begin{array}{c} CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CH : C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array};$$

im zweiten Falle werden Diketodicarbonsäureester gebildet, welche zweimal in ihrem Molecül die β-Beziehung zwischen Carbonyl und Carboxyl aufweisen, wie der Benzaldiacetessigester:

$$\text{II.}\quad C_6H_5\cdot CHO + 2\,\begin{array}{c} CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} = H_2O + C_6H_5\cdot CH\left\langle \begin{array}{l} CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \right..$$

[1] Vgl.: Heckmann, Ann. **220**, 128 (1883). — Jackson u. Moore, Ber. **22**, 990 (1889). — Dittrich, Ber. **23**, 2720 (1890).

[2] Beckh, Ber. **31**, 3160 (1898). — W. Wislicenus, Ber. **32**, 2839 (1899).

Die mannigfacher Variation fähige Condensation erfolgt besonders glatt in Gegenwart von primären und secundären aliphatischen Aminen[1], von denen ein geringer Zusatz zu dem Gemisch der zu condensirenden Körper genügt; als besonders brauchbar für diesen Zweck haben sich Diäthylamin und Piperidin bewährt; die Reaction verläuft bei niederer Temperatur (— 5° bis — 15°) hauptsächlich im Sinne der Gleichung I, bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung II. Auch kann man die Produkte der Reactionsgleichung I durch weitere Einwirkung von Acetessigester bei Gegenwart von Aminen in solche der Reactionsgleichung II überführen:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH_3 \\ + \quad CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = C_6H_5\cdot CH\left\langle\begin{array}{l} CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}\right. .$$

Benzalacetessigester[2] (α-Acetylzimmtsäureester) $C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ wurde zuerst von Claisen und Matthews durch Condensation von Benzaldehyd und Acetessigester mittelst Salzsäuregas erhalten, bildet eine krystallinische Masse, schmilzt bei 60—61° und siedet unter 17 mm Druck bei 180—182°.

Weit interessanter ist der **Benzaldiacetessigester**[3] (Benzylidenbisacetessigester, α,α'-Diacetyl-β-Phenylglutarsäureester), welcher — als Diketodicarbonsäureester aufgefasst — die Structurformel:

$$\begin{array}{r} (b)\ CH_3\cdot CO \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO \end{array}\!\!\Big\rangle \overset{*}{C}H_{(a)}-\overset{o}{C}H(C_6H_5)-\overset{*}{C}H_{(a)}\Big\langle\!\! \begin{array}{l} CO\cdot CH_3\ (b) \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array}$$

erhält; man erkennt in dieser Formel zwei gleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome (*) — verbunden durch ein Kohlenstoffatom (o), welches ebenfalls asymmetrisch wird, wenn die räumliche Gruppirung um das eine der beiden äusseren Kohlenstoffatome (*) enantiomorph derjenigen um das andere ist. Der Fall liegt hier ebenso wie bei der Trioxyglutarsäure (Bd. I, S. 816): es besteht die Möglichkeit für das Zustandekommen fünf isomerer Modificationen, und zwar zweier durch intramoleculare Compensation inactiver, einer racemischen, einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden.

---

[1] Hantzsch, Ber. **18**, 2583 (1885). — Knoevenagel, Ann. **281**, 28 (1894). Ber. **29**, 172 (1896); **31**, 730, 740 (1898).

[2] Claisen u. Matthews, Ann. **218**, 177 (1883). — Knoevenagel, Ann. **281**, 63 (1894). Ber. **29**, 172 (1896); **31**, 730 Anm. (1898). — Knoevenagel u. Renner, Ber. **28**, 2994 (1895). — Knoevenagel u. Faber, Ber. **31**, 2768, 2773 (1898).

[3] Hantszch, Ber. **18**, 2583 (1885). — Knoevenagel, Ann. **281**, 75 (1894). Ber. **31**, 747 (1898); **35**, 392 (1902). — Knoevenagel u. Reinecke, Ber. **32**, 425 (1899). — Rabe, Ann. **313**, 159 (1900). Ber. **33**, 3803 (1900). — Hantzsch u. Dollfus, Ber. **35**, 243 (1902). — Knoevenagel u. Speyer, Ber. **35**, 399 (1902).

Weiter aber bietet der Ester die Möglichkeit von desmotrop-isomeren Formen, und zwar — wenn man nur die Enolisirung durch Wanderung von Wasserstoffatomen aus den Methenylgruppen (a), nicht von solchen aus den Methylgruppen (b) in Betracht zieht, — der beiden Structurfälle:

A. Halbenolester:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C(OH) \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C-\overset{*}{C}H(C_6H_5)-\overset{*}{C}H\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_3 \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

B. Doppelenolester:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C(OH) \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C-\overset{o}{C}H(C_6H_5)\cdot C\!<\!\begin{matrix} C(OH)\cdot CH_3 \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}.$$

Jeder dieser Structurfälle aber birgt wieder eine Anzahl von Stereo-isomerie-Fällen in sich; denn die Formel A weist zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (*) und ausserdem eine Doppelbindung auf, die Gelegenheit zur cis-trans-Isomerie bietet; die Formel B aber zeigt zwei solche Doppelbindungen und dazwischen ein Kohlenstoffatom, welches asymmetrisch wird, sobald die räumliche Anordnung um die Doppelbindung rechts eine andere ist als diejenige um die Doppelbindung links. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse überblickt man leicht, dass die Theorie im Fall

A: 12 isomere Formen (4 Paare activer Formen und 4 racemische Formen)
B: 5 „ „ (2 inactive Formen [ohne asymmetrisches C-Atom], 1 Paar activer Formen und 1 racemische Form)

möglich erscheinen lässt. Insgesammt stellt mithin die Theorie dem Condensationsprodukt aus Benzaldehyd und Acetessigester nicht weniger als 22 Erscheinungsformen zur Verfügung — eine verwirrende Fülle, veranlasst durch das Zusammentreffen der Bedingungen für Desmotrop-Isomerie und beide Arten der Raum-Isomerie (cis-trans-Isomerie und Asymmetrie).

Es ist schon S. 710 und S. 728 darauf hingewiesen worden, dass in neueren Untersuchungen mehrfach die Isolirung der einander entsprechenden Keto- und Enol-Formen als selbständiger Individuen geglückt ist. Auf den Erfahrungen fussend, welche bei jenen äusserst wichtigen und mit bewundernswerther Experimentirkunst durchgeführten Untersuchungen gesammelt sind, hat Rabe den hier zur Besprechung stehenden Fall einem eingehenden Studium unterzogen, bei welchem er zunächst auf die Gewinnung der activen, also nur durch Spaltung von Racemkörpern zugänglichen Formen verzichtete. Es gelang ihm, von den bei dieser Beschränkung übrig bleibenden zehn Möglichkeiten sechs zu verwirklichen. Er wies nämlich nach, dass aus dem Reactionsgemisch — erhalten durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin — drei verschiedene Ester (β_1: Schmelzpunkt 149—150°, β_2: Schmelzpunkt 154°, β_3: Schmelzpunkt 107—108°) isolirt

werden können, welche sämmtlich mit Eisenchlorid keine Färbung liefern und demzufolge als die drei inactiven Formen des Doppelketoesters gedeutet werden; diese drei Isomeren konnten ineinander nicht übergeführt werden. Behandelt man sie aber mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, trägt das Einwirkungsprodukt in überschüssige kalte alkoholische Schwefelsäure ein und fällt nun sofort mit Wasser, so erhält man aus jedem Doppelketoester einen besonderen, mit alkoholischem Eisenchlorid sich intensiv roth färbenden Enolester (α_1: Schmelzpunkt 60°, α_2: ölig, α_3: Schmelzpunkt 65—67°); jedes dieser drei Enole kann im flüssigen bezw. gelösten Zustand allmählich wieder quantitativ in denjenigen Doppelketoester verwandelt werden, aus dem es entstanden ist.

In der Doppelketoform betrachtet, erscheint der Benzaldiacetessigester — wenn man die gegenseitige Stellung der Carbonylgruppe in Betracht zieht — als ein 1·5-Diketon. Solche Verbindungen sind von Knoevenagel zum Ausgangspunkt umfassender Untersuchungen gemacht worden, in welchen ihre Eignung für Ringschliessungen ausgenutzt wurde. So geht auch der Benzaldiacetessigester durch Einwirkung von Salzsäuregas in ein Produkt über, das neben dem ursprünglich vorhandenen Benzolkern einen zweiten, hydrirten Benzolkern enthält; vgl. hierüber Bd. II, Th. II, S. 41.

Unter den aromatischen γ-Ketonsäuren ist der Prototyp die **β-Benzoylpropionsäure**[1] (Phenacylessigsäure):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

— eine Lävulinsäure (vgl. Bd. I, S. 972), welche an Stelle der Methylgruppe den Phenylrest enthält. Diese Säure kann sehr leicht durch Einwirkung von Benzol auf Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen werden:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \vert \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!> O + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \vert \\ CH_2 \cdot CO \cdot OH \end{matrix}$$

— eine sehr glatt verlaufende Reaction, welche sich auch für mehrere Benzolhomologe als anwendbar erwiesen hat und daher auch zur Gewinnung von Kernhomologen der Benzoylpropionsäure gedient hat. Der

---

[1] Burcker, Ann. ch. [5] **26**, 435 (1882). — Matsmoto, Ber. **8**, 1144 (1875). — v. Pechmann, Ber. **15**, 889 (1882). — Peine, Ber. **17**, 2113 (1884). — Kues u. Paal, Ber. **18**, 3325 (1885). — Claus, Ber. **20**, 1374 (1887). — Fittig u. Leoni, Ann. **256**, 81 (1889). — Fittig, Obermüller u. Schiffer, Ann. **268**, 74 (1892). — Dollfus, Ber. **25**, 1926 (1892). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 23 (1892). — Fittig, Ber. **28**, 1724 (1895); **29**, 2582 (1896). Ann. **299**, 1 (1898). — Kugel, Ann. **299**, 50 (1898). — Klobb, Compt. rend. **121**, 464 (1895). Bull. [3] **19**, 390 (1898). — Gabriel u. Colman, Ber. **32**, 398 (1899). — Deboglaw, Chem. Centralbl. **1900 II**, 328. — Thiele u. Sulzberger, Ann. **319**, 196 (1901).

in Bd. I, S. 971 sub Nr. 2 besprochenen allgemeinen Bildung der aliphatischen γ-Ketonsäuren entspricht die Entstehung der β-Benzoylpropionsäure aus β-Benzylidenpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 615) durch folgeweises Anlagern von Brom und Kochen mit Wasser. Für die Constitution besonders beweisend ist die Bildung aus dem Combinationsprodukt von Phenacylbromid (S. 491) mit Natriummalonsäureester:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{cases} CO \cdot O \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{cases} \quad \text{(Phenacylmalonsäureester)}$$

durch Verseifung zur zugehörigen Säure und Erhitzen derselben zwecks Kohlensäureabspaltung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} - CO_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CO_2H \end{matrix}.$$

Die interessanteste Bildungsweise der Säure besteht aber in der schon S. 699 besprochenen Umlagerung der ihr isomeren β-Benzyliden-α-oxypropionsäure; diese Umlagerung erfolgt unter der Einwirkung von Salzsäure so leicht, dass bei den ersten Untersuchungen über die Verseifung des Zimmtaldehyd-Cyanhydrins das normale Verseifungsprodukt — eben die Benzyliden-α-oxypropionsäure — überhaupt nicht erhalten wurde, sondern nur ihr Umlagerungsprodukt, welches infolgedessen als das normale Verseifungsprodukt betrachtet wurde, bis Fittig den wahren Sachverhalt feststellte. Die eigenthümliche Umlagerung führt vermuthlich vom Ausgangsprodukt (Formel I) durch eine Reihe einander folgender Reactionen über die Zwischenglieder (Formel II—VI) zum Endprodukt (Formel VII):

$$\overset{\text{I.}}{\begin{matrix} CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot OH \end{matrix}} \xrightarrow[\text{anlagerung}]{\text{Wasser-}} \overset{\text{II.}}{\begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot OH \qquad OH \end{matrix}}$$

$$\xrightarrow[\text{bildung)}]{\text{(Lacton-}} \overset{\text{III.}}{\begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———————} O \end{matrix}} \xrightarrow[\text{abspaltung}]{\text{Wasser-}} \overset{\text{IV.}}{\begin{matrix} CH:CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} O \end{matrix}}$$

$$\xrightarrow[\text{der Doppelbindung}]{\text{Wanderung}} \overset{\text{V.}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CH:C \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} O \end{matrix}} \xrightarrow[\text{spaltung}]{\text{Auf-}} \overset{\text{VI.}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CH:C \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot OH \quad OH \end{matrix}}$$

$$\xrightarrow[\text{Ketisirung}]{} \overset{\text{VII.}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot OH \end{matrix}}.$$

Diesen Reactionsverlauf haben Thiele u. Sulzberger äusserst wahrscheinlich gemacht, indem sie das Lacton der Formel IV (Phenyl-Δ^1-crotonlacton) durch die folgenden Reactionen:

$$\begin{array}{c}C_6H_5\\ \dot{C}H\\ \dot{C}HBr\\ \dot{C}H(OH)\\ \dot{C}O\end{array} \text{(O-Ring)} \xrightarrow{\text{Acetylirung}} \begin{array}{c}C_6H_5\\ \dot{C}H\\ \dot{C}HBr\\ \dot{C}H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ \dot{C}O\end{array} \text{(O-Ring)} \xrightarrow[\text{Zinkstaub}]{\text{Reduction mit}} \begin{array}{c}C_6H_5\\ \dot{C}H\\ \ddot{C}H\\ \dot{C}H\\ \dot{C}O\end{array} \text{(O-Ring)}$$

(vgl. in der Uebersicht auf S. 528 die vierte Formel)

herstellten und zeigten, dass dieses Lacton sehr leicht — schon durch Vacuumdestillation — zu dem Lacton der Formel V (Phenyl-Δ^2-crotonlacton) umgelagert wird, demzufolge auch — ebenso wie dieses aus der β-Benzoylpropionsäure durch Wasserabspaltung entstehende (vgl. unten) Δ^2-Lacton — beim Kochen mit Salzsäure die β-Benzoylpropionsäure (Formel VII) liefert.

Die β-Benzoylpropionsäure bildet lange Nadeln, schmilzt bei 116° und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich; K = 0·00221. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder bei der trockenen Destillation spaltet sie Wasser ab und geht in das bei 91—92° schmelzende Phenyl-Δ^2-crotonlacton (s. S. 733 Formel V) über, welches beim Kochen mit Salzsäure wieder Benzoylpropionsäure, mit Alkalien ihre Salze liefert; vgl. die analogen Verhältnisse der Lävulinsäure in Bd. I, S. 789, 972. Die Benzoylpropionsäure wird beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Propionsäure gespalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° erleidet sie keine Spaltung; ebenso verhalten sich solche Kernhomologen dieser Säure, welche neben der Seitenkette $\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ keine Alkylgruppen enthalten; im Gegensatz dazu spalten sich diejenigen Kernhomologen, in deren Molecül jene Seitenkette neben einer oder zwischen zwei Alkylgruppen sich befindet, beim Erhitzen mit Salzsäure in Bernsteinsäure und den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff[1], z. B..

$$C_6H_3(CH_3)(CH_3)(CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H) + H_2O = C_6H_3(CH_3)(CH_3)H + OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\,.$$

Die oben erwähnte, durch die Wirkung des Aluminiumchlorids vermittelte Reaction zwischen γ-Dicarbonsäure-Anhydriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche vom Bernsteinsäureanhydrid zur β-Benzoylpropionsäure führt, kann auch auf die Anhydride der ungesättigten γ-Dicarbonsäuren (vgl. Bd. I, S. 680 ff.) ausgedehnt werden und liefert z. B. aus Maleïnsäureanhydrid und Benzol:

$$\begin{array}{l}CH\cdot CO\\ \ddot{C}H\cdot CO\end{array}\!\!>O + C_6H_6 = \begin{array}{l}CH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \ddot{C}H\cdot CO\cdot OH\end{array}$$

die einfachste ungesättigte, aromatische γ-Ketonsäure, die **β-Benzoylakrylsäure**[2]

[1] V. Meyer, Ber. 28, 1269 (1895). — Muhr, ebenda 3215.

[2] v. Pechmann, Ber. 15, 881 (1882). — Koenigs u. Wagstaffe, Ber. 26, 554 (1893). — Gabriel u. Colman, Ber. 32, 397 (1899).

(**Phenacylidenessigsäure**) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$, welche auch aus dem Acetophenon (S. 490) durch Condensation mit Chloral (Bd. I, S. 862), Verseifung des Anlagerungsprodukts und Wasserabspaltung aus dem Verseifungsprodukt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ CH_3 \\ + \\ CHO \\ CCl_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ CH_2 \\ \\ CH(OH) \\ CCl_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{Einw. von}} \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ CH_2 \\ \\ CH(OH) \\ CO \cdot OH \end{matrix} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{Einw. von}} \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ CH \\ \\ CH \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

β-Benzoyl-α-oxypropionsäure

gewonnen werden kann. Sie krystallisiert aus kochendem Wasser in wasserhaltigen Blättchen, schmilzt wasserfrei bei 99°, wird durch Erwärmen mit Alkalien in Acetophenon und Glyoxylsäure gespalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \,\vdots\!= CH \cdot CO_2H \\ + H_2 \vdots O \end{matrix} = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CHO \cdot CO_2H,$$

welch' letztere gleich weiter in Glykolsäure und Oxalsäure (vgl. Bd. I, S. 949) verwandelt wird, und liefert beim Erhitzen für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid einen prächtigen, rubinrothen Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6O_2)x$.

V. Ketonsäuren, deren Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen verschiedenen Seitenketten angehören.

Zur Gewinnung des einfachsten Ortho-Repräsentanten dieser Gruppe wurden Gabriel und Michael bei der Verfolgung einer von ihnen entdeckten Reaction geführt, welche sich bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf ein Gemisch von Natriumacetat (besser wendet man Kaliumacetat an) und Essigsäureanhydrid abspielt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + CH_3 \cdot CO_2Na = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=\!=}CH \cdot CO_2Na. \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Das Produkt dieser Reaction — die unten etwas näher zu besprechende **Phtalylessigsäure** — ist der Ausgangspunkt für mehrere in diesem Abschnitt zu behandelnden Verbindungen; es geht unter der Einwirkung von kalten überschüssigen Alkalien unter Wasseraufnahme in die Alkalisalze der **Benzoylessig-o-Carbonsäure** über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=\!=}CH \cdot CO_2H \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH){:}CH \cdot CO_2H \\ CO \cdot OH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ CO \cdot OH \end{matrix}\right. ;$$

letztere Säure aber verliert leicht — schon beim Kochen der wässerigen Lösung oder beim Schmelzen — Kohlensäure und liefert die Ortho-Carbonsäure des einfachsten aromatischen Ketons, die **Acetophenon-**

o-Carbonsäure[1] [o-Acetylbenzoësäure, *1-Aethanoylbenzencarbonsäure*(*2*)]:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot CH_2\cdot CO_2H\\CO_2H\end{cases} - CO_2 = C_6H_4\begin{cases}CO\cdot CH_3\\CO_2H\end{cases}$$

— ein Process, welcher der S. 726 besprochenen Spaltung der Benzoylessigsäure in Acetophenon und Kohlensäure durchaus analog ist.

Die Acetophenon-o-Carbonsäure — glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 114—115°, in heissem Wasser leicht löslich, ausgezeichnet durch einen rein süssen Geschmack — enthält die Carbonyl- und die Carboxyl-Gruppe in derselben gegenseitigen Stellung, wie die Phtalaldehydsäure (S. 713 ff.). Man kann daher auch für die Formulirung dieser Säure eine Oxylacton-Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}C(OH)\cdot CH_3\\CO\end{cases}\!\!>O$$

in Betracht ziehen.

Als ein Wasserabspaltungsprodukt dieser Oxylactonform erscheint das von Gabriel entdeckte **Methylenphtalid**[2]

$$C_6H_4\begin{cases}C{=}CH_2\\CO\end{cases}\!\!>O\ ,$$

welches in der That zur Acetophenoncarbonsäure nahe Beziehungen zeigt. Das Methylenphtalid — eine zur Polymerisation geneigte, gut krystallisirende, bei 58—60° schmelzende, in heissem Wasser lösliche Substanz — entsteht durch Kohlensäureabspaltung bei der Vacuumdestillation der oben genannten Phtalylessigsäure und liefert beim Erwärmen mit Alkali die Acetophenoncarbonsäure. Die Gegenwart einer Doppelbindung in seinem Molecül zeigt sich darin, dass es in Chloroformlösung leicht 2 Atome Brom addirt.

Die hier besprochenen, von der Phtalsäure ausgehenden Reactionen sind der Verallgemeinerung fähig[3]; indem man z. B. das Phtalsäureanhydrid mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat in Reaction bringt, erhält man durch ihre Anwendung die nächsten Homologen der oben behandelten Körper, nämlich:

$$C_6H_4\begin{cases}C:C(CH_3)\cdot CO_2H\\CO\end{cases}\!\!>O \qquad C_6H_4\begin{cases}C:CH\cdot CH_3\\CO\end{cases}\!\!>O \qquad C_6H_4\begin{cases}CO\cdot CH_2\cdot CH_3\\CO_2H\end{cases}.$$

Phtalylpropionsäure — Aethylidenphtalid — Propiophenoncarbonsäure

[1] Gabriel u. Michael, Ber. **10**, 1554 (1877); **11**, 1010 (1878). — Roser, Ber. **17**, 2620 (1884). — Gabriel, Ber. **17**, 2665 (1884); **18**, 1258 Anm (1885). — Gabriel u. Neumann, Ber. **26**, 705 (1893). — Gabriel u. Giebe, Ber. **29**, 2518 (1896).

[2] Gabriel, Ber. **17**, 2521 (1884).

[3] Vgl.: Gabriel u. Michael, Ber. **11**, 1013 (1878). — Bromberg, Ber. **29**, 1436. 1439 (1896).

Vgl. auch über analog constituirte, zweikernige Verbindungen in Bd. II, Th. II, S. 186 u. S. 227 ff.: Benzalphtalid, Desoxybenzoïncarbonsäure, Diphtalyl und Benzildicarbonsäure.

Auch die beiden Stellungsisomeren der Acetophenon-o-Carbonsäure sind bekannt. Die **m-Acetylbenzoësäure**[1] (Schmelzpunkt 172°) erhält man aus m-Amidoacetophenon, indem man die Amidogruppe nach der SANDMEYER'schen Reaction (S. 298, 533) gegen Cyan auswechselt und das so entstandene Nitril verseift. Die **p-Acetylbenzoësäure**[2] (Schmelzpunkt 200°) kann analog aus dem p-Amidoacetophenon erhalten werden und entsteht ferner aus der p-Oxyisopropylbenzoësäure (S. 704) (mittelbar also aus dem p-Cymol) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch:

$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)(CH_3)_2}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_3}_{CO_2H} .$$

Beide Säuren krystallisiren aus heissem Wasser in weissen Nadeln.

Denkt man sich in der Acetophenon-o-Carbonsäure die Methylgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt, so gelangt man zur **Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure**[3]:

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CO_2H}_{CO_2H} .$$

Diese wichtige Säure, die man neuerdings gewöhnlich als **Phtalonsäure** bezeichnet, ist auf dem Wege, der durch die obige Beziehung angedeutet wird, bisher nicht erhalten worden. Sie tritt indessen häufig als Oxydationsprodukt von Verbindungen, die an den Benzolkern einen zweiten Kohlenstoffring angeschweisst enthalten, — Substanzen also der Naphtalin- und Inden-Gruppe — auf; bei diesen Processen ist sie ein Vorprodukt der Phtalsäure (vgl. S. 579), in welche sie durch weitere Oxydation übergeht; es kommt daher für ihre Gewinnung darauf an, dass die Oxydationsbedingungen milde genug sind, die weitere Oxydation zu verhindern. Leicht zugänglich ist die Säure geworden, seit HENRIQUES zeigte, dass sie reichlich bei der Oxydation des α-Naphtolnatriums in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht, und TSCHERNIAK ihre Bildung bei der Oxydation des Naphtalins selbst mit Manganaten oder Permanganaten lehrte. Die Phtalonsäure bildet derbe Krystalle, schmilzt bei 144—145° und ist in Wasser äusserst löslich. Beim Erhitzen für sich liefert sie Phtalsäureanhydrid. Bei längerem Kochen mit concentrirter Alkalilauge wird sie theilweise in Oxalsäure und Benzoësäure gespalten:

---

[1] RUPE u. v. MAJEWSKI, Ber. **33**, 3408 (1900).

[2] R. MEYER, Ann. **219**, 259 (1883). — AHRENS, Ber. **20**, 2955 (1877).

[3] ZINCKE u. BREUER, Ann. **226**, 53 (1884). — SCHERKS, Ber. **18**, 380 (1885). — HENRIQUES, Ber. **21**, 1607 (1888). — SCHÖPFF, Ber. **26**, 1123 (1893). — TSCHERNIAK, D. R.-Pat. Nr. 79693, 86914 (1894—1895); FRIEDLÄNDER IV, 162, 163. — BAMBERGER, Ann. **288**, 138 (1895). — GABRIEL u. LEUPOLD, Ber. **31**, 1165 (1898). — ZINCKE u. EGLY, Ann. **300**, 204 (1898). — ZINCKE u. OSSENBECK, Ann. **307**, 13 (1899). — GABRIEL u. COLMAN, Ber. **33**, 998 (1900).

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CO_2H}_{CO_2H} + H_2O = C_6H_4\langle{}^{H}_{CO_2H} + OH\cdot CO\cdot CO_2H \;.$$

Ihre Umwandlungen in o-Phtalaldehydsäure, Phtalidcarbonsäure und Phenylessig-o-Carbonsäure sind schon S. 714, 700—701 und 603 erwähnt. Mit Phenylhydrazin entsteht die bei 214° schmelzende Phenylphtalazoncarbonsäure:

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CO_2H}_{CO\cdot OH} + {}^{NH_2}_{NH\cdot C_6H_5} = 2H_2O + C_6H_4\langle{}^{C(CO_2H)=N}_{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$$

— ein für den Nachweis der Phtalonsäure zweckmässig zu verwerthender Vorgang.

Schalten wir in der Formel der Phtalonsäure zwischen Carbonyl und Carboxyl die Methylengruppe ein, so ist damit die Formel der Benzoylessig-o-Carbonsäure

$$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CO_2H}$$

construirt, deren Bildung aus Phtalylessigsäure

$$C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot CO_2H}_{CO}\rangle O$$

S. 735 bereits besprochen wurde. **Benzoylessigcarbonsäure**[1] — aus Wasser in breiten Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirend, bei 90° unter Kohlensäureabspaltung (vgl. S. 735—736) schmelzend — und **Phtalylessigsäure**[1] — in heissem Wasser unlöslich, oberhalb 260° schmelzend — stehen zu einander in demselben constitutionellen Verhältniss wie ihre Kohlensäureabspaltungsprodukte: die Acetophenoncarbonsäure und das Methylenphtalid. Dass die Phtalylessigsäure durch Wasseraufnahme in die Benzoylessigcarbonsäure übergeht, ist oben schon gesagt; umgekehrt entsteht erstere aus letzterer durch Wasseraustritt bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Eine sehr interessante — bei Verbindungen vom Typus $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot X}_{CO}\rangle O$ häufig verfolgte — Umlagerung erleidet die Phtalylessigsäure bei der Einwirkung von Natriumäthylat; sie geht dabei in die $\alpha\gamma$-Diketohydrindencarbonsäure über:

$$C_6H_4\langle{}^{C:CH\cdot CO_2H}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot CO_2H \;.$$

[1] Michael u. Gabriel, Ber. **10**, 391, 1551 (1877); **11**, 1007 (1878). — Gabriel, Ber. **17**, 2521 (1884). — Roser, Ber. **17**, 2620 (1884) — Mertens, Ber. **19**, 2367 (1886). — Bülow, Ann. **236**, 186 (1886). — Gabriel u. Neumann, Ber. **26**, 951 (1893).

VI. Ketonsäuren mit phenolartig bezw. alkoholartig gebundenen Hydroxylgruppen.

Diese Gruppe enthält keine Vertreter, welche ein besonderes Interesse bieten; es seien daher nur kurz einige ihr angehörige Verbindungen angeführt.

Die einfachsten Ketonsäuren mit phenolartig gebundener Hydroxylgruppe sind die **Oxyphenylglyoxylsäuren**:

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H \, .$$

Die Ortho-Säure[1] entsteht aus der entsprechenden Amidosäure $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Isatinsäure, Aufspaltungsprodukt des Isatins, vgl. S. 723) durch Diazotiren und Erwärmen der erhaltenen Diazolösung; sie schmilzt bei 43—44° und giebt beim Destilliren Salicylsäure. — Die Para-Säure[2] (Schmelzpunkt 172—173°) — ist aus dem Anisol (S. 373) erhalten worden, indem man zunächst ihre Methyläthersäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ durch Einwirkung von Aethoxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. S. 720—721) darstellte und aus der Methyläthersäure die Methylgruppe durch Erhitzen mit starker Kalilauge auf 170° abspaltete.

Ein Repräsentant der Ketonalkoholsäuren — die **β-Benzoyl-α-Oxypropionsäure** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ — ist S. 735 als Zwischenglied bei der Synthese der β-Benzoylakrylsäure aus Acetophenon genannt. Es sei ferner auf das **Phtaliddimethylketon**[3]:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH - CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad\; \rangle O \\ CO \end{matrix} \right.$$

— das Lacton einer *Butylonolbenzencarbonsäure* — hingewiesen, dessen Bildung aus Phtalaldehydsäure und Aceton S. 715 erwähnt wurde.

---

[1] Baeyer u. Fritsch, Ber. **17**, 973 (1884). — Schad, Ber. **26**, 221 (1893).
[2] Bouveault, Bull. [3] **19**, 75 (1898).
[3] Hamburger, Monatsh. **19**, 427 (1898). — Fulda, Monatsh. **20**, 698 (1899).

C. Die hydrirten einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge.

(Einkernige hydroaromatische Verbindungen.)

Neununddreissigstes Kapitel.

Allgemeines über Bildung, Natur und Constitution der Verbindungen der Hexamethylengruppe und ihre Beziehungen zu den aromatischen Substanzen. Systematik und Nomenclatur.

Im letzten Jahrzehnt ist die Gruppe der hydroaromatischen Verbindungen als Arbeitsgebiet besonders bevorzugt worden. Eine Fülle neuen wissenschaftlichen Materials, welches auch für die allgemeine Chemie von Werth ist, wurde auf diesem Gebiet geerntet. Während das Studium der hydroaromatischen Verbindungen einerseits ihre nahe Verwandtschaft zu den Derivaten der Fettreihe zeigte und auf die Ausbildung der Reactionen dieser Körperklasse mannigfach fördernde Einflüsse ausübte, gewann man andererseits neue Gesichtspunkte für die Erörterung des Benzolproblems (s. S. 55 ff.). Als wichtigstes Ergebniss aber ist das tiefere Eindringen in die Chemie der Terpene und Campher zu bezeichnen; durch die Kenntniss der Eigenschaften der Hexamethylen-Abkömmlinge wurde diese lange Zeit für sich stehende Gruppe natürlicher Stoffe, die für gewisse Industriezweige von grosser Bedeutung sind, mit den Derivaten der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe in systematischen Zusammenhang gebracht; den synthetischen Zielen eröffnete sich dadurch auch in diesem bis dahin unzugänglichen Gebiet ein weiter Spielraum. Das Verdienst, grundlegend nach allen drei Richtungen hin gewirkt zu haben, gebührt Adolf von Baeyer.

Allgemeine Bildungsweisen von Hexamethylenderivaten.

Man kann zweierlei künstliche Bildungsweisen der Hexamethylenderivate unterscheiden. Einerseits entstehen sie aus Fettkörpern durch Synthese, andererseits aus aromatischen Verbindungen durch Addition, besonders Hydrirung; des letzteren Bildungsvorganges wegen haben sie auch die Bezeichnung „hydroaromatische Substanzen“ erhalten. Diesen künstlichen Bildungsweisen schliesst sich als wichtigste und ausgiebigste Quelle das Vorkommen vieler Glieder in der Natur an.

I. Synthese von Hexamethylenderivaten aus Fettkörpern.[1]

Als einfachste Synthese erscheint die von W. H. Perkin jun.[2] beobachtete Bildung des Hexamethylens selbst aus Hexamethylendibromid durch Behandlung mit Natrium:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2Br \\ | & & \\ H_2C & & CH_2Br \\ & CH_2 & \end{array} + 2\,Na = \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} + 2\,NaBr.$$

Unter Benutzung desselben Weges, der ihn zur Darstellung von Pentamethylenderivaten (S. 25—26) führte, nämlich durch passende Aenderung der Malonester- und Acetessigester-Synthese erhielt Perkin jun. die Hexamethylencarbonsäure (a), Methylhexamethylencarbonsäure (b), Dicarbonsäuren und Tetracarbonsäuren (c):

a)

$$Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br + Na_2C\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & C\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \\ & CH_2 & \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & C\begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \\ & CH_2 & \end{array} \xrightarrow{\text{durch Erhitzen}} \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH\cdot COOH \\ & CH_2 & \end{array}.$$

b)

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br + Na_2C\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH\cdot CH_3 \\ | & & | \\ H_2C & & C\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \\ & CH_2 & \end{array} \text{ etc.}$$

[1] Litteratur-Angaben vgl. — soweit sie hier nicht gegeben sind — später bei der Besprechung der einzelnen Reactionsprodukte.

[2] W. H. Perkin, Ber. **27**, 216 (1894).

c)

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + 2 NaCH(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow (COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2 ,$$

$$CH_2 \langle \begin{matrix} CH_2-CNa(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2-CNa(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + J_2CH_2 \longrightarrow \text{Ring: } CH_2, H_2C, H_2C, C\langle(COOC_2H_5)_2, CH_2, C\langle(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{durch Verseifen}}$$

$$\text{Ring: } CH_2, H_2C, H_2C, C\langle(COOH)_2, CH_2, C\langle(COOH)_2 \xrightarrow{\text{durch Erhitzen}} \text{Ring: } CH_2, H_2C, H_2C, CH-COOH, CH_2, CH-COOH .$$

An die S. 26 resp. 37 besprochene Bereitungsweise von Ketopentamethylen resp. Ketoheptamethylen (Suberon) durch trockene Destillation der Calciumsalze von Dicarbonsäuren schliesst sich diejenige des Ketohexamethylens oder Pimelinketons an. Wie die Adipinsäure durch trockene Destillation ihres Calciumsalzes in Ketopentamethylen und kohlensaures Calcium zerfällt, so giebt das pimelinsaure Calcium hierbei Ketohexamethylen (J. Wislicenus)[1]:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CO\,O \\ CH_2 \\ CH_2-CH_2-COO \end{matrix} \rangle Ca = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2 \quad CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + CaCO_3 .$$

Pimelinsaures Calcium — Pimelinketon

Das Pimelinketon dient als Ausgangsmaterial anderer einfacher Hexamethylenverbindungen (Baeyer), wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich wird:

$$\text{Ring: } CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH_2 \xrightarrow{\text{Reduction}} \text{Ring: } CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH \cdot OH, CH_2 \xrightarrow{\text{Einwirkung von HJ}}$$

$$\text{Ring: } CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CHJ, CH_2 \xrightarrow{\text{Reduction}} \text{Ring: } CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2 \text{ (Hexahydrobenzol, Hexamethylen)}$$

$$\xrightarrow{\text{Abspaltung von HJ}} \text{Ring: } CH_2, H_2C, CH, H_2C, CH, CH_2 \text{ (Tetrahydrobenzol).}$$

[1] Vgl. auch Markownikow, Compt. rend. **110**, 466 (1890); **115**, 462 (1892).

Andere Umwandlungsprodukte können auf folgendem Wege erhalten werden:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{Oximirung}} \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad C{=}NOH \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH\cdot NH_2 \\ CH_2 \end{array} \\ \xrightarrow{\text{Cyanhydrin-Reaction}} \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad C{<}^{OH}_{COOH} \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH\cdot COOH \\ CH_2 \end{array} \end{array}$$

Aus homologen Pimelinsäuren sind eine ganze Reihe homologer Ketohexamethylene gewonnen worden.

Eine Reihe von Synthesen führt zunächst zu **Ketonsäuren** der hydroaromatischen Reihe. So reiht sich an die S. 26—27 geschilderte Darstellungsweise von Ketopentamethylencarbonsäureestern (Dieckmann) die Synthese des Ketohexahydrobenzoësäureesters aus Pimelinsäureester und Natrium an:

$$CH_2{<}\begin{array}{l} CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \\ CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ H_2C \quad CH\cdot COOC_2H_5 \\ CH_2 \end{array} + C_2H_5\cdot OH .$$

Bernsteinsäureester condensirt sich durch Natrium unter Zusammentritt zweier Molecüle zu „Succinylobernsteinsäureester“, einem Diketohexamethylendicarbonsäureester (Herrmann):

$$\begin{array}{cc} COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \\ CH_2 & CH_2 \\ CH_2 & CH_2 \\ C_2H_5OCO & COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} CO \\ H_2C \quad CH-COOC_2H_5 \\ HC \quad CH_2 \\ COOC_2H_5O \quad CO \end{array} + 2C_2H_5\cdot OH .$$

Der Succinylobernsteinsäureester ist in Folge der Fähigkeit, sich einerseits zum Diketohexamethylen unter Carboxyl-Abspaltung verseifen zu lassen und andererseits zwei Wasserstoffatome gegen Natrium auszutauschen, Ausgangspunkt für zahlreiche Synthesen in der hydroaromatischen Reihe geworden. Die von diesem Ester ausgehende, classische Arbeit Baeyer's, welche zu dihydrirten Benzolkohlenwasserstoffen und speciell zum p-Dihydrocymol führte, wird in folgender Uebersicht kurz dargestellt:

CO
H_2C $CH \cdot COOC_2H_5$
HC CH_2
CO
$COOC_2H_5$
→ Verseifung →
CO
H_2C CH_2
H_2C CH_2
CO
→ Reduction →
HO·CH
HC·OH
→ durch HJ →

JCH
H_2C CH_2
H_2C CH_2
HCJ
→ Einw. von KOH →
CH
H_2C CH
HC CH_2
CH
Dihydrobenzol ;

CO
H_2C $CNa \cdot COOC_2H_5$
$COOC_2H_5 \cdot NaC$ CH_2
CO
→ Methylirung und Verseifung →
CO
H_2C $CH \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot HC$ CH_2
CO

→
HC·OH
H_2C $CH \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot HC$ CH_2
HO·CH
→
CH
H_2C $C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C$ CH_2
CH
Dihydroxylol

→ Methylirung, Isopropylirung und Verseifung →
CO
H_2C $CH \cdot CH{CH_3 \atop CH_3}$
$CH_3 \cdot HC$ CH_2
CO
→

HC·OH
H_2C $CH \cdot CH{CH_3 \atop CH_3}$
$CH_3 \cdot HC$ CH_2
HO·CH
→
CH
H_2C $C \cdot CH{CH_3 \atop CH_3}$
$CH_3 \cdot C$ CH_2
CH
synthet. Terpen

Diketone der Hexametylenreihe mit Meta-Stellung der Carboxylgruppen werden durch innere Condensation von δ-Ketonsäuren oder durch Anlagerung von Natriummalonester an $\alpha\ \beta$- ungesättigte Ketone erhalten (Vorländer):

CH_2—CO·OH
CH_2
CH_2—CO·CH_3
=
CO
CH_2 CH_2
CH_2 CO
CH_2
+ H_2O ;

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CO\cdot CH_3 + HCNa(COOC_2H_5)(COOC_2H_5) \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}CH_2{-}CO \\ | \\ CH{-}{-}{-}CO \\ | \\ COOC_2H_5\end{matrix} \!\!>\! CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}CH_2{-}CO \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C{-}CO{-}{-}CH_2\end{matrix} .$$

Besonders zahlreich sind die Uebergänge von aliphatischen Verbindungen zu ungesättigten Ketoderivaten der Hexamethylenreihe.

So geht Aceton durch Kalk in Isoacetophoron über. Der Vorgang stellt sich, wie erst kürzlich gefunden wurde (Bredt u. Rübel, Kerp), in zwei Reactionsphasen dar. Zunächst treten 3 Mol. Aceton zu einem offenen Diketon unter Wasseraustritt zusammen:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix}H\,CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ H\,CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix} + H_2O .$$

Dieses Produkt geht alsbald unter abermaligem Wasseraustritt in ein ungesättigtes cyclisches Keton über:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CO \\ \\ CH_2{-}CO \\ | \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH_2 = \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CO \\ \\ CH_2{-}C \\ | \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH + H_2O .$$

Der Vorgang erinnert an die bereits S. 589 erläuterte Condensation von Brenztraubensäure zu Methyldihydrotrimesinsäure (Wolff).

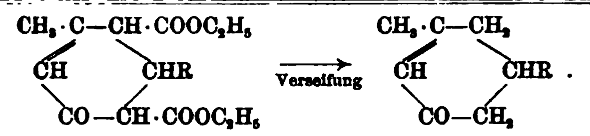
Das Isoacetophoron ist auch durch Anlagerung von Natracetessigester an Mesityloxyd und Verseifung des zunächst entstandenen Ketonsäureesters gewonnen (Knoevenagel):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C{=}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_2H_5O\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}CH_2{-}C{-}CH_3 \\ | \qquad\quad \| \;\; ? \\ C_2H_5O\cdot CO\cdot CH{-}CO{-}CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}CH_2{-}C{-}CH_3 \\ | \qquad\quad \| \\ H_2C{-}CO{-}CH\end{matrix} .$$

Die Anlagerung von Natracetessigester an $\alpha\beta$- ungesättigte Ketone ist eine allgemeine Methode zur Bereitung von ungesättigten cyclischen Ketonsäureestern (Knoevenagel).

Ungesättigte cyclische Ketonsäureester entstehen ferner nach Knoevenagel durch Vereinigung von 2 Mol. Acetessigester mit Aldehyden unter Wasseraustritt, wobei zunächst Diketonsäureester mit offener Kette als Zwischenproducte gebildet werden:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH\,H\cdot COOC_2H_5 \\ O\,CHR \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\,H\cdot COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CHR \\ | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow$$



Zu ähnlichen Produkten gelangt man durch Einwirkung von Alkylenjodiden auf 2 Mol. Natracetessigester. Diese Reaction ist beim Methylenjodid näher studirt worden (HAGEMANN)[1]:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 \\ \quad {}^{J}_{J}\!>\!CH_2 \\ CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!=CH\cdot CO\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}CH\cdot COOC_2H_5 .$$

Es entstehen dabei unter Abspaltung einer Carboxäthyl-Gruppe zwei isomere Methylcyclohexenonmonocarbonsäureester (vgl. Kap. 40, Abschnitt V B). Durch Behandlung derselben mit Alkali und Alkyljodiden und darauffolgende Verseifung kann man zu p- substituirten Dialkylcyclohexenonen gelangen, ein sehr aussichtsreicher Weg zur Synthese von wahren Terpenderivaten[2]:

$$CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!=CH\cdot CO\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}CNa\cdot COOC_2H_5 + JR = CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!=CH\cdot CO\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}CR\cdot COOC_2H_5 + NaJ.$$

Ebenso wie die 1.5-Diketone gehen auch die 1.7-Diketone unter Wasseraustritt in ungesättigte Hexamethylenderivate über (W. H. PERKIN jun.):

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad \uparrow \\ CH_2-CH_2-CO\cdot CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-C\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad \| \\ CH_2-CH_2-C\cdot CH_3 \end{array} .$$

Auch directe Umwandlungen von aliphatischen Verbindungen in ungesättigte **Kohlenwasserstoffe** der hydroaromatischen Reihe sind gelungen. So condensirt sich Methylheptenon beim Erhitzen mit Chlorzink zu Metadihydroxylol (WALLACH):

$$\begin{array}{c} CH \\ CH_3\cdot C\diagup\!\!\!\!= \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3 \quad CH_2 \\ OC\diagup \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\diagdown C=CH \\ CH\diagup \qquad \diagdown CH_2 \\ \diagdown\!\!\!\!= C-CH_2 \diagup \\ | \\ CH_3 \end{array} .$$

Das hier erwähnte **Methylheptenon**, welches sowohl als Begleiter des Aldehydes Citral und der Alkohole Linalool und Geraniol (vgl. S. 754) in ätherischen Oelen, wie auch als Spaltungsprodukt natürlicher Verbindungen häufig beobachtet wird, ist neuerdings mehrfach Gegenstand der Untersuchung geworden[3].

---

[1] HAGEMANN, Ber. **26**, 876 (1893). — [2] CALLENBACH, Ber. **30**, 639 (1897).
[3] BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend. **118**, 983 (1894); **121**, 168 (1896).

Als Umwandlungsprodukt des Cineolsäureanhydrids (s. dort) entdeckte es WALLACH[1]. Dargestellt wird es zweckmässig aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung, wobei Acetaldehyd entweicht[2] (vgl. S. 756):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\!=\!CH\cdot CHO \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot CHO\,.$$

Bei der Reduction liefert es einen ungesättigten secundären Alkohol, das Methylheptenol[1] $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Bei der Oxydation zerfällt es in Aceton und Lävulinsäure[2]

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CO + COOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\,.$$

Auf synthetischem Wege[3] wurde es von mehreren Chemikern erhalten. Nach BARBIER u. BOUVEAULT[4] entsteht es folgendermassen:

$$(CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br + NaCH\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown CO\cdot CH_3\end{matrix} = (CH_3)_2C\!=\!CH\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_3\\ \diagdown CO\cdot CH_3\end{matrix} + NaBr,$$

$$(CH_3)_2C\!=\!CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2 + NaOH =$$
$$(CH_3)_2C\!=\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + NaO\cdot OC\cdot CH_3\,.$$

Bei der Condensation mit Natrium und Essigester liefert es Acetylmethylheptenon[5]

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\,,$$

welches in cyclische Produkte übergeführt werden kann (vgl. Kap. 40, Abschnitt III).

II. Bildung von Hexamethylenderivaten aus aromatischen Verbindungen durch Addition.

Benzol vereinigt sich im Sonnenlicht mit Chlor zu Benzolhexachlorid, einer additionellen Verbindung, die man als Hexachlorhexamethylen ansehen kann:

$$\begin{matrix} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CHCl & \\ ClHC & & CHCl \\ ClHC & & CHCl \\ & CHCl & \end{matrix};$$

---

[1] Ann. **258**, 323 (1890); **275**, 171 (1893); **309**, 25 (1894); **319**, 77 (1901).

[2] TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **26**, 2721 (1893); Ber. **28**, 2128 (1895). — VERLEY, Bull. [3] **17**, 175 (1897). — HARRIES, Ber. **35**, 1179 1902).

[3] VERLEY, Bull. [3] **17**, 180 (1897). — LÉSER, Bull. [3] **17**, 108 (1897). — TIEMANN, Ber. **31**, 824 (1898). — IPATIEW, Ber. **34**, 594 (1901).

[4] BARBIER u. BONVEAULT, Compt. rend. **122**, 393 (1896).

[5] LÉSER, Bull. [3] **21**, 546 (1899).

ähnlich verhalten sich die Chlorbenzole und manche andere Benzolderivate.

Wie schon S. 108 angeführt wurde, wird Benzol selbst beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 350° nicht reducirt; dagegen gelingt es, dasselbe durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 260—280° zu hydriren. Es entsteht aber dabei neueren Untersuchungen zufolge nicht Hexahydrobenzol, wie früher angenommen wurde, oder jedenfalls nur zum geringen Theil; vielmehr werden gesättigte Kohlenwasserstoffe mit offener Kette und durch Umlagerung (Isomerisation) Verbindungen mit fünfgliederigem Kohlenstoffring (Pentamethylenderivate) gebildet. Diese von KIJNER[1] zuerst ausgesprochene Vermuthung ist von MARKOWNIKOW[2] einerseits und ZELINSKY[3] andererseits ausführlich bewiesen worden:

$$C_6H_6\ (\text{Ring: } CH,\ CH,\ CH,\ CH,\ CH,\ HC) + 6H = CH_3{-}CH<\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}.$$

In ähnlicher Weise wird Jodheptamethylen (Suberyljodid) bei starker Reduction (conc. Jodwasserstoffsäure) zu Methylhexamethylen isomerisirt[4]:

$$CHJ<\begin{matrix}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2\end{matrix}\ \longrightarrow\ CH_3{-}CH<\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}>CH_2\ .$$

Nach Untersuchungen von SABATIER und SENDERENS[5] kann aber die directe Hydrirung des Benzols und seiner Homologen bequem ausgeführt werden, wenn man die Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffgas über fein vertheiltes reducirtes Nickel leitet, welches auf ca. 180—200° erhitzt wird.

Durch Natriumamalgam lassen sich häufig solche aromatische Verbindungen hydriren, welche negative Gruppen im Benzolkern enthalten, so die Carbonsäuren; je mehr Carboxylgruppen im Molecül vorhanden sind, desto glatter geht die Aufnahme von Wasserstoff (vgl. S. 536, 581, 593). Benzoësäure lässt sich so in Tetrahydrobenzoësäure, dagegen durch Behandlung mit Natrium und Amylalkohol in Hexahydrobenzoësäure überführen:

---

[1] KIJNER, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **1894**, 375; vgl. ferner: J. pr. [2] **56**, 364 (1897).
[2] MARKOWNIKOW, Ber. **30**, 1214 (1897). [3] ZELINSKY, Ber. **30**, 387 (1897).
[4] MARKOWNIKOW, J. pr. [2] **46**, 104 (1892); **49**, 430 (1894). Ber. **30**, 1216 (1897).
[5] Compt. rend. **132**, 566 (1901).

COOH | C_6H_5 (Benzolring) + 4H = COOH–CH< (H_2C, CH_2, H_2C, CH, CH) + 2H ⟶ COOH–CH< (H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2).

Bedeutend leichter nehmen die Phtalsäure, Iso- und Tere-Phtalsäure Wasserstoff auf; besonders die letztere ist Gegenstand eingehenden Studiums geworden. In der Kälte addirt sie bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumamalgam zwei Atome Wasserstoff und liefert die Dihydroterephtalsäure, in der Wärme Tetrahydroterephtalsäure. Durch directe Reduction gelangt man schlecht zur Hexahydrosäure; um diese Verbindung zu erhalten, schlägt man vielmehr einen Umweg ein, indem man die Tetrahydroterephtalsäure mit Bromwasserstoff in die Bromhexahydroterephtalsäure überführt und diese bromirte Säure mit Zink und Essigsäure zur bromfreien Säure reducirt. In folgenden Formeln wird die stufenweise Folge der Hydrirung der Terephtalsäure wiedergegeben:

COOH–C_6H_4–COOH + 2H = (H)(COOH)C< (HC, CH, HC, CH) >C(H)(COOH) + 2H ⟶ COOH–C< (H_2C, CH, H_2C, CH_2) >CH–COOH + HBr ⟶

COOH–CH< (H_2C, CHBr, H_2C, CH_2) >CH–COOH + 2H ⟶ COOH–CH< (H_2C, CH_2, H_2C, CH_2) >CH–COOH.

Die Mellithsäure, welche sechs Carboxylgruppen enthält, wird durch reducirende Agentien sehr leicht in Hexahydromellithsäure umgewandelt:

C·COOH, COOH·C, C·COOH, COOH·C, C·COOH, C·COOH (Benzolring) + 6H = CH·COOH, COOH·HC, CH·COOH, COOH·HC, CH·COOH, CH·COOH (Hexamethylenring).

Auch Phenole lassen sich hydriren (vgl. S. 367, 415, 427); auch hier wächst — ähnlich wie bei den Carbonsäuren — die Leichtigkeit

der Hydrirung mit der Anzahl der Hydroxyl-Gruppen. Das Phenol selbst bleibt bei der Behandlung mit Natrium unverändert, geht aber bei der elektrolytischen Reduction mit Wechselströmen in geringer Menge in Ketohexamethylen über (Drechsel)[1]:

OH
HC CH
HC CH
CH
+ 4H =
CO
H_2C CH_2
H_2C CH_2
CH_2 .

Resorcin nimmt leicht zwei Wasseratome auf und liefert Dihydroresorcin (G. Merling), welches sich in manchen Reactionen wie ein Diketohexamethylen verhält:

C·OH
HC CH
HC C·OH
CH
+ 2H =
CO
H_2C CH_2
H_2C CO
CH_2 .

Aus Phloroglucin entsteht Trioxyhexamethylen, der sogen. Phloroglucit (W. Wislicenus):

C·OH
HC CH
OH·C C·OH
CH
+ 6H =
HC·OH
H_2C CH_2
HO·HC CH·OH
CH_2 .

Phenolcarbonsäuren werden leicht zu den entsprechenden hexahydrirten Oxysäuren reducirt (vgl. 626—627) (Einhorn). Eine Ausnahme besteht bei der Salicylsäure, die hierbei Ringaufspaltung erleidet und in Pimelinsäure übergeht (Einhorn u. Willstätter):

CH
HC C·OH
HC C·COOH
CH
+ 4H + H_2O =
CH_2
CH_2 COOH
CH_2 CH_2·COOH
CH_2 ,

und anderen Ortho-Oxysäuren.

Besonders glatt verläuft diese Reduction bei gebromten Salicylsäuren, z. B. bei der Dibromkresotinsäure[2] zu β-Methylpimelinsäure.

Durch gleichzeitige Addition, Substitution und oxydirende Wirkung liefert Chlor und Brom bei der Einwirkung auf Phenol und Chinone halogensubstituirte Ketoderivate des Hexamethylens (vgl.

[1] Drechsel, J. pr. [2] **38**, 65 (1888).

[2] Einhorn u. Ehret, Ann. **295**, 179 (1897).

S. 83, 380) (Zincke); so entsteht aus Chlor und Resorcin Heptachlordiketohexamethylen:

```
      C·OH                        CO
 HC /    \ CH               Cl₂C /  \ CCl₂
   ||     |     +12Cl =         |    |        + 5HCl.
 HC \    / C·OH             Cl₂C \  / CO
      CH                        CHCl
```

Aehnlich wandelt Chlor Aniline oder Oxycarbonsäuren in gechlorte Ketoderivate von ungesättigten Hexamethylenen um. So bildet sich Hexachlordiketotetrahydrobenzol bei der Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenol-Chlorhydrat:

```
      C·OH                        CO
 HC /    \ C·NH₂            Cl₂C /  \ CO
   ||     |       ——→           |    |     .
 HC \    // CH              Cl₂C \  // CCl
      CH                         CCl
```

III. Vorkommen der Hexamethylenderivate in natürlichen Produkten und Beziehungen zu aliphatischen Verbindungen, welche sie in natürlichen Produkten vielfach begleiten.

Während das nordamerikanische Petroleum (vgl. Bd. I, S. 136) hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe enthält, sind in der kaukasischen (Markownikow) und galizischen (Young, Fortey) Naphta Hexamethylen selbst wie zahlreiche seiner Derivate aufgefunden worden; ob die darin vorkommenden Carbonsäuren Abkömmlinge des Hexamethylens sind, hat sich noch nicht nachweisen lassen und ist sehr unwahrscheinlich geworden[1]. Ueber die Entstehung dieser sogenannten „Naphtene“ bestehen verschiedene Theorien. Nach Engler[2] kann man annehmen, dass sie ebenso wie die amerikanischen Oele von Ansammlungen animalischer oder vegetabilischer Fette früherer geologischer Epochen herrühren (vgl. Bd. I, S. 137—138); es ist ihm auch auf experimentellem Wege gelungen, Naphtene in den künstlichen Petrolölen, welche er durch Destillation von Fetten unter hohem Druck erzeugte, nachzuweisen. Bruhn[3] vermuthet, dass die cyclischen Verbindungen in der Naphta Umwandlungsprodukte ungesättigter Fettsäuren, besonders der Oelsäure, seien. Ebenso wie im Petroleum sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe der Hexamethylenreihe (auch ungesättigte) im Harzöl (Renard), im bituminösen Schieferöl (Heusler) und Steinkohlentheer (Kraemer u. Spilker) nach-

---

[1] Markownikow, Ber. **25**, 3364 (1892). — O. Aschan, Ber. **25**, 3666 (1892). — Zaloziecki, Ber. **25 Ref.**, 682 (1892).

[2] Engler u. Lehmann, Ber. **30**, 2367 (1897). — A. F. Stahl, Cöthener Chem. Ztg. **23**, 144 (1899). — Engler, Ber. **33**, 7 (1900). — Vgl. ferner: Kraemer u. Spilker, Ber. **32**, 2940 (1899); **35**, 1212 (1902).

[3] Bruhn, Cöthener Chem. Ztg. **22**, 900 (1898). — Heusler, Ber. **30**, 2747 (1897).

gewiesen. Eine Quelle zur Gewinnung von sauerstoffhaltigen Hexamethylenderivaten ist der Holztheer; so wurde das Ketohexamethylen von E. LOOFT[1] in den von 150—160° siedenden Antheilen aufgefunden, aus einer höheren Fraction isolirte BÉHAL[2] ein ungesättigtes Methylketohexamethylen und Dimethylketohexamethylen.

Besonders weit verbreitet sind Abkömmlinge des Hexamethylens, welche meist 10 C-Atome in ihrem Molecül vereinigen, als sogenannte „Terpen-Körper" in den Oelen der Blätter, Blüthen, Rinden, Wurzeln vieler Pflanzen, in den Balsamen und Harzölen, welche man unter dem Namen „ätherische Oele" zusammenfasst. Hier ist es vorzüglich das Verdienst von O. WALLACH, durch zahlreiche, zum Theil ausserordentlich mühselige Untersuchungen Klarheit geschaffen zu haben. Die mannigfaltigen Produkte, welche je nach ihrer Abstammung von den Entdeckern mit verschiedenen Namen belegt und für besondere Körper angesehen wurden, identificirte er miteinander oder führte sie auf verhältnissmässig wenige Hauptformen zurück. Darnach kommen in den ätherischen Oelen von ringförmigen Ketonen hauptsächlich vor: Menthon $C_{10}H_{18}O$ und Pulegon $C_{16}H_{16}O$, denen jetzt folgende Structurformeln zugewiesen werden:

```
        CH3                          CH3
         |                            |
         CH                           CH
       /    \                       /    \
   H2C        CH2               H2C        CH2
    |          |                 |          |
   H2C        CO                H2C        CO  ,
       \    /                       \    /
         CH                           C
         |                            ||
         CH                           C
       /    \                       /    \
    CH3      CH3                 CH3      CH3
      Menthon                      Pulegon
```

Campher, Fenchon, Thujon $C_{10}H_{16}O$, Carvon $C_{10}H_{14}O$, von Alkoholen, resp. deren Estern: Menthol $C_{10}H_{20}O$, Terpineol $C_{10}H_{18}O$, Borneol $C_{10}H_{18}O$. Von Kohlenwasserstoffen, den eigentlichen Terpenen, die alle die Formel $C_{10}H_{16}$ besitzen, sind die wichtigsten d-Limonen, l-Limonen und ihr racemisches Produkt Dipenten, für welche die folgende Constitution wahrscheinlich gemacht ist:

```
         CH3
          |
          C
       //    \
   H2C        CH
    |          |
   H2C        CH2 ;
       \    /
         CH
          |
          C
       //   \
   H2C       CH3
```

[1] LOOFT, Ber. **27**, 1544 (1894).

[2] BÉHAL, Compt. rend. **126**, 46 (1898). Bull. [3] **25**, 242 (1901).

weiterhin sind noch zu nennen: Carvestren, Sylvestren, Phellandren und Pinen.

Die meisten dieser Substanzen leiten sich von dem hydrirten Paracymol, d. h. 1-Methyl-4-Isopropylhexamethylen, wenige, wie Carvestren, Sylvestren, vom hydrirten Metacymol her. Campher, Borneol, Pinen stammen von complicirteren Ringsystemen ab, können aber ebenfalls in Cymol umgewandelt werden. Infolge des verwickelten Baues der Molecüle ist es bisher nur in geringem Maasse möglich gewesen, diese Verbindungen durch Synthese zu gewinnen, vielfach herrscht sogar noch Ungewissheit über ihre Constitution. Für den Campher wird jetzt die Formel I allgemein anerkannt (Bredt); das Borneol ist der zugehörige secundäre Alkohol, während das Pinen nach Wagner u. Baeyer die Constitution der Formel II besitzt:

```
              CH                                       CH3
      H2C ----------- CH2                               |
       |      |        |                                C
       |      |        |                      HC ==========  CH
  I    |  CH3—C—CH3    |              II       |   CH3—C—CH3      .
       |      |        |                       |       |
      H2C ----------- CO                      H2C ----------- CH2
              C                                       CH
              |
             CH3
```

Ueber die physiologische Rolle, welche diese Substanzen im Organismus der Pflanzen spielen, ist noch nichts sicheres bekannt. Indessen ist versucht worden, Beziehungen zwischen Terpengehalt der ätherischen Oele und Wachsthum der Pflanzen zu erforschen. Dabei ist ermittelt worden, dass der Gehalt der Oele an terpenartigen Kohlenwasserstoffen um so grösser ist, je weniger weit die Pflanze entwickelt ist, dass dagegen der Gehalt an sauerstoffhaltigen Terpenderivaten mit der Reife der Pflanze wächst[1].

Die Terpene und ihre sauerstoffhaltigen Derivate scheinen in naher physiologischer Beziehung zu den Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ theils aldehydischen, theils alkoholischen Charakters mit offener Kette zu stehen, in deren Gemeinschaft sie sich häufig finden und aus denen sie sich auch künstlich gewinnen lassen. Letztere sind in Bd. I, S. 485 und 529 als **olefinische Campherarten** bereits erwähnt worden. Seit der Drucklegung jener Stellen ist unsere Kenntniss dieses Gebietes, besonders durch die Arbeiten von Tiemann und Semmler, sehr erweitert worden; es ist daher zweckmässig, an diesem Orte einen kurzen Ueberblick über die Chemie dieser Körperklasse zu geben.

[1] Gildemeister u. Hoffmann, Aetherische Oele (bearbeit im Auftrage von Schimmel & Co., Berlin **1899**), S. 162. — Roure-Bertrand fils, Grasse, Berichte, Oct.-Nov. 1900. — Charabot, Bull. [3] **25**, 259 (1901). — Zelinsky, Ber. **34**, 3256 Anm. (1901).

In den Molecülen der hierher gehörigen aliphatischen Verbindungen finden sich die Bindungssysteme $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\ldots$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C-CH\ldots$ Zuerst hat man allgemein das erstere System angenommen, und diese Annahme gilt auch jetzt noch für die grosse Mehrzahl dieser Verbindungen. Indessen ist diese Formulirung bei einigen Repräsentanten noch nicht hinlänglich durch experimentelle Beweise gestützt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Körper, welche im Sinne der angeführten Bindungsarten unterschieden sind, bei der Oxydation mit Permanganat identische Resultate ergeben können (vgl. S. 755 Citronellal und Rhodinal). Darnach kann also bei chemischen Eingriffen leicht ein Uebergang der einen in die andere Form statthaben.

Folgende Verbindungen sind — zum Theil ausführlich — untersucht worden:

Citronellal . . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CHO,$

Rhodinal (Menthocitronellal) . . . . . $(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CHO,$

Citronellol . . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH,$

Rhodinol . . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH,$

Citral (zwei Formen) . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{=}CH\cdot CHO,$

Geraniol . . . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{=}CH\cdot CH_2\cdot OH,$

Linalool (Coriandrol) . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}(OH)\cdot CH{=}CH_2,$

Myrcen[1] . . . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{\|\\ CH_2}}{C}\cdot CH{=}CH_2$ (?),

Linaloen . . . . . $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}\cdot CH{=}CH_2.$ (?)

---

[1] Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (N. Y.) **13**, 60 (1895). — Barbier, Chem. Centralbl. **1901 I**, 1227. — Semmler, Ber. **34**, 3122 (1901).

Das **Citronellal**[1] $C_{10}H_{18}O$ (Citronellaldehyd, vgl. Bd. I, S. 529) zerfällt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton und β-Methyladipinsäure. Sein Acetal wird aber durch Permanganat in Dioxydihydrocitronellal-Acetal übergeführt, welches mit Chromsäure und Eisessig einen Ketoaldehyd $C_9H_{16}O_2$ liefert:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \rangle C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CHO \quad \dashrightarrow \\ CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \rangle C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CH(OCH_3)_2 \quad \longrightarrow \\ CH_2(OH) \end{array}$$

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CHO$$

Daraus geht hervor, dass bei der Oxydation des Citronellals zu Aceton und β-Methyladipinsäure eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet.

Citronellal geht durch vorsichtige Oxydation in **Citronellasäure**[2]:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \rangle C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot COOH\,(?), \\ CH_2 \end{array}$$

durch Reduction in **Citronellol**[3] $C_{10}H_{20}O$:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \rangle C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ CH_2 \end{array}$$

über, einen Alkohol, der als optisch active (Rechts-) Modification im Geraniumöl und Rosenöl vorkommt. Er liefert mit Phtalsäureanhydrid einen öligen sauren Phtalsäureester, dessen Silbersalz krystallisirt.

Neben Citronellol existirt noch ein anderer isomerer Alkohol $C_{10}H_{20}O$, der sich wahrscheinlich von ersterem durch die Stellung der doppelten Bindung unterscheidet. Es ist dies das **l-Rhodinol**[4], welches bei der Oxydation einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ bildet, der vom Citronellal verschieden ist. Letzterer, das **Rhodinal**[5], liefert ebenfalls wie das Citronellal bei stärkerer Oxydation Aceton und β-Methyladipinsäure. Während aber Citronellal mit Essigsäureanhydrid in Isopulegol bezw. Isopulegon übergeführt werden kann, entsteht aus Rhodinal auf ähnlichem Wege Menthon (vgl. S. 759).

---

[1] Dodge, Ber. **23** Ref., 175 (1890). — Cremers, Chem. Centralbl. **1892 II**, 50. — Semmler, Ber. **26**, 2256 (1893). — Doebner, Ber. **27**, 2020 (1894). — Tiemann u. Schmidt, Ber. **29**, 903 (1896); **31**, 3307 (1898). — Barbier u. Léser, Compt. rend. **124**, 1308 (1897). — Tiemann, Ber. **31**, 2902 (1898). — Bouveault, Bull. [3] **23**, 458 (1900). — Harries u. Schauwecker, Ber. **34**, 2981 (1901).

[2] Semmler, Ber. **26**, 2256 (1893). — Tiemann, Ber. **31**, 2899 (1898).

[3] Eckart, Ber. **24**, 4205 (1891). — Markownikow u. Reformatsky, J. pr. [2] **48**, 293 (1893). — Bertram u. Gildemeister, J. pr. [2] **49**, 185 (1894). — Hesse, J. pr. [2] **53**, 238 (1896). — Tiemann u. Schmidt, Ber. **29**, 906 (1896). — Erdmann, J. pr. [2] **56**, 41 (1897).

[4] Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **119**, 334 (1894). — Bouveault, Bull. [3] **23**, 458 (1900).

[5] Bouveault, Bull. [3] **23**, 458 (1900).

Der wichtigste Repräsentant dieser Körperklasse ist das von Dodge entdeckte **Citral** $C_{10}H_{16}O$ (vgl. Bd. I, S. 529)[1].

Seine Constitution geht hervor:

I. Aus seinen Abbauprodukten bei der Oxydation. Hierbei zerfällt es in Aceton und Lävulinsäure:

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH\cdot CHO \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2CO + HO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CO}} + 2CO_2.$$

II. Aus dem Verhalten beim Behandeln mit Pottaschelösung. Hierbei wird Citral in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten[2]:

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH\cdot CHO \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CO}} + CH_3\cdot CHO.$$

Die Constitution des Methylheptenons ist durch Abbau und Synthese bewiesen (vgl. S. 746—747).

Citral ist optisch inactiv und kommt in zwei stereoisomeren Formen vor, deren Auftreten noch nicht genau erklärt und vielleicht in einer cis-trans-Isomerie wie bei der Fumarsäure und Maleïnsäure beruht. Ihre Trennung ist auf die verschiedene Schnelligkeit der Condensation mit Cyanessigsäure begründet[3]. Beide Citrale gehen sehr leicht in einander über und geben, mit Aceton und Schwefelsäure behandelt, dieselben Gemische von α- und β-Jonon (vgl. S. 760, ferner **Kap.** 40, Abschn. III).

Citral wird durch Reduction in Geraniol (vgl. Bd. I, S. 485), durch vorsichtige Oxydation in Geraniumsäure[4] übergeführt:

$$\underset{\text{Citral}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH\cdot CHO} \xrightarrow{\text{Reduction}} \underset{\text{Geraniol}}{(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH\cdot CH_2\cdot OH}$$

$$\downarrow \text{Oxydation}$$

$$\underset{\text{Geraniumsäure}}{(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH\cdot COOH}$$

---

[1] Tiemann, Geschichte des Citrals: Ber. **31**, 3278, 3297 (1898). Nachweis und quantitative Bestimmung des Citrals: Ber. **31**, 3324 (1898); **32**, 830 (1899).

[2] Verley, Bull. [3] **17**, 175 (1897).

[3] Stiehl, J. pr. [2] **58**, 51 (1898). — Bouveault, Bull. [3] **21**, 423 (1899). — Tiemann, Ber. **33**, 877 (1900).

[4] Semmler, Ber. **24**, 203 (1891).

Die Constitution des Linalools[1] (Coriandrol) ergiebt sich aus seinen Beziehungen zum Geraniol, in das es durch verdünnte organische Säuren leicht übergeht. Es verhält sich aber wie ein tertiärer Alkohol, ist optisch activ und muss daher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen; es kann deshalb mit Geraniol nicht structuridentisch sein, wie von mancher Seite angenommen wird. Jenen Eigenschaften trägt die folgende Formulierung am besten Rechnung:

$$\underset{\text{Linalool}}{(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{*}{C}(OH)(CH_3)\cdot CH{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{Geraniol}}{(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}CH\cdot CH_2(OH)}.$$

Von hohem Interesse sind die synthethischen Versuche, welche in dieser Gruppe angestellt wurden. BARBIER und BOUVEAULT[2] haben auf das früher schon erwähnte Methylheptenon (vgl. S. 746) Zink und Jodessigsäure einwirken lassen:

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + JCH_2\cdot COOH + Zn =$$

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot COOH)(CH_3)\cdot O\cdot ZnJ\ .$$

Die bei der Zersetzung des Reactionsproduktes mit Wassers zunächst entstehende Oxysäure zerfällt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Geraniumsäure:

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}CH\cdot COOH\ .$$

Bei der Destillation eines Gemenges der Calciumsalze von Geraniumsäure und Ameisensäure entsteht Citral[3]:

$$\left((CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}CH\cdot COO\right)_2Ca + Ca(CHO_2)_2 =$$

$$2\,(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}CH\cdot CHO + 2\,CaCO_3\ .$$

---

[1] MORIN, Ann. ch. [5] **25**, 427 (1882). — SEMMLER, Ber. **24**, 207 (1891). — BARBIER, Compt. rend. **116**, 1200 (1893). — BOUCHARDAT, Compt. rend. **116**, 1253 (1893). — BERTRAM u. WALBAUM, J. pr. [2] **45**, 601 (1892). — BERTRAM u. GILDEMEISTER, J. pr. [2] **49** 185 (1894). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **28**, 2131 (1895). — STEPHAN, J. pr. [2] **58**, 109 (1898).

[2] Compt. rend. **122**, 393 (1896). — TIEMANN, Ber. **31**, 825 (1898).

[3] TIEMANN, Ber. **31**, 827, 2899 (1898).

Da Methylheptenon (vgl. S. 747) selbst synthetisch bereitet wurde, so ist diese ganze Gruppe durch Synthese erschlossen.

Die eben angeführten aliphatischen Verbindungen enthalten, soweit sie 10 C-Atome in ihrem Molecül vereinigen, das Kohlenstoff-Skelett:

```
C      *  0
  >C—C—C—C—C—C—C .
C                |
                 C
```

Alle besitzen die Neigung, sich zu cyclischen Gebilden zu condensiren. Hierbei müssen zweierlei Arten der Condensation unterschieden werden:

I. Der Ringschluss erfolgt unter Betheiligung des mit 0 bezeichneten C-Atoms: Uebergänge in p-Hydrocymolderivate, Terpene und Abkömmlinge.

II. Der Ringschluss erfolgt unter Betheiligung des mit * bezeichneten C-Atoms: Uebergänge in Derivate des Tetrahydrobenzols.

I. Ueberführung in Derivate des Hydrocymols. Wenn jene aliphatischen Verbindungen in ihrer Structur den cyclischen Bestandtheilen ätherischer Oele auf den ersten Blick recht fern zu stehen scheinen, so zeigt doch alsbald die nähere Betrachtung ihrer Formeln, dass sie ein sehr ähnliches Kohlenstoffskelett wie die cyclischen Terpene und deren sauerstoffhaltige Derivate von gleicher Kohlenstoffzahl besitzen. Denn sobald man sich in obigem Schema des Kohlenstoffgerüstes das mit 0 bezeichnete C-Atom mit dem äussersten C-Atom am rechten Ende der Kette in Bindung tretend vorstellt, erhält man das Kohlenstoffsystem des p-Cymols. Hieraus erklärt sich, dass die im Folgenden an einigen Beispielen erläuterten Uebergänge sich so leicht vollziehen.

Bertram und Walbaum[1] wandelten Linalool in Dipenten und Terpinen um. Wie Tiemann und Schmidt[2] gezeigt haben, ist dieser Uebergang folgendermassen zu deuten: Linalool wird durch verdünnte organische Säuren in Geraniol umgelagert, dieses nimmt die Elemente des Wassers auf und geht in Terpinhydrat über, welches nach den genannten Forschern noch die aliphatische Structur besitzt; Terpinhydrat aber liefert unter Ringschluss Terpin, Terpineol[3] und schliesslich Dipenten:

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

Linalool

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}CH\cdot CH_2\cdot OH$$

Geraniol

[1] J. pr. [2] **45**, 601 (1892). [2] Ber. **28**, 2137 (1895).
[3] Stephan, J. pr. [2] **60**, 244 (1899).

$\xrightarrow{+2H_2O}$ Terpinhydrat $\xrightarrow{-H_2O}$ Terpin $\xrightarrow{-H_2O}$

Terpineol $\xrightarrow{-H_2O}$ Dipenten.

Die Aldehyde Citronellal und Citral[1] sind ebenfalls in Derivate des p-Hydrocymols umgewandelt worden. Citronellal liefert durch Isomerisation Isopulegol, welches bei der Oxydation Isopulegon[2] giebt; letzteres wird durch Umlagerung mit Barythydrat in Pulegon übergeführt:

Citronellal $\longrightarrow$ Isopulegol $\longrightarrow$ Isopulegon $\longrightarrow$ Pulegon.

Analog giebt Rhodinal[3] das Menthon:

$$CH\cdot CH_3(CH_2\cdot CH_2\cdot CH{=}C(CH_3)_2)(CH_2\cdot CHO) \longrightarrow \text{Menthon } (CH\cdot CH_3,\ CH_2,\ CH_2,\ CH_2,\ CO,\ CH\cdot CH(CH_3)_2)$$

[1] Verley, Bull. [3] **21**, 408 (1899).

[2] Tiemann u. Schmidt, Ber. **30**, 22 (1897). — Harries u. Roeder, Ber. **32**, 3357 (1899).

[3] Bouveault, Bull. [3] **23**, 458 (1900).

II. Ueberführung in Derivate des Tetrahydrobenzol. Die Neigung, sich mit condensirenden Mitteln zu Tetrahydrobenzolderivaten zu isomerisiren, zeigen besonders die Körper mit zwei oder mehr Doppelbindungen: Citral, Geraniumsäure, Linaolen, Myrcen. Zur Erklärung dieser Condensation wird gewöhnlich eine Wasseranlagerung und Wiederabspaltung angenommen. Meistens treten die gebildeten Produkte in zwei Isomeren auf, da die Wasserabspaltung in zweierlei Richtung erfolgen kann.

So liefert Citral zwei Cyclo-Citrale:

CH_3 CH_3 / C / HC, CH·CHO / H_2C, C·CH_3 / CH_2 ⟶ CH_3 CH_3 / C OH / H_2C, H CH·CHO / H_2C, C(OH)·CH_3 / CH_2 ⟶ CH_3 CH_3 / C / CH_2, CH·CHO / CH_2, C·CH_3 / CH

α-Cyclocitral

CH_3 CH_3 / C / H_2C, C·CHO / H_2C, C·CH_3 / CH_2

β-Cyclocitral

Analog verläuft die Isomerisirung von Geraniumsäure in α- und β-Cyclogeraniumsäure (vgl. Kap. 40, Abschn. V, B.).

Auch bei Derivaten des Citrals mit längerer Kohlenstoffkette erfolgt diese Condensation. So liefert das Citral, mit Aceton und Baryt behandelt, ein ungesättigtes Keton, das sogenannte Pseudojonon, welches durch Kochen mit Schwefelsäure zu Jonon invertirt wird, einem herrlichen Geruchstoff, der intensiv nach Veilchen riecht und dem natürlichen Veilchenaroma — dem Iron — nahe verwandt ist (TIEMANN u. KRÜGER):

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 - H_2O =$$

Citral

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow$$

Pseudojonon

$(CH_3)_2$ / C OH / H_2C, H CH·CH:CH·CO·CH_3 / H_2C, C—CH_3 / OH / CH_2 → $(CH_3)_2$ / C / H_2C, CH—CH:CH·CO·CH_3 / H_2C, CH_3 / CH_2

Jonon

```
         (CH3)2
           ¨
           C
         /   \
       HC     CH·CH:CH·CO·CH3.
       ‖      |
       HC     CH·CH3
         \   /
          CH2
```

Iron (Veilchenaroma)

Wie es nun gelungen ist, die olefinischen Alkohole und Aldehyde in cycliche Terpene überzuführen, hat man auch wiederum durch Aufspaltung der cyclischen Verbindungen olefinische terpenartige Derivate erhalten können, welche den entsprechenden natürlichen Substanzen nahe stehen.

Wallach[1] hat das Menthonitril, welches durch Wasserabspaltung aus dem Menthonoxim entsteht, zum Menthonylamin reducirt. Dieses Amin liefert bei der Zersetzung mit salpetriger Säure einen Alkohol, welcher durch Oxydation in einen rosenartig riechenden Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ umgewandelt wird, der mit dem Citronellal isomer und vielleicht mit Rhodinal identisch ist:

```
      CH3                       CH3                       CH3
      |                         |                         |
      CH                        CH                        CH
    /    \                    /    \                    /    \
H2C       CH2     -H2O    H2C       CH2     + 4H    H2C       CH2          + N2O3
|         |       ---->   |         |       ---->   |         |            ---->
H2C       C=NOH           H2C       CN              H2C       CH2·NH2
    \    /                    \                         \
      CH                        CH                        CH
      |                         ‖                         ‖
      CH                        C                         C
    /    \                    /    \                    /    \
  CH3    CH3               H3C     CH3               CH3     CH3
   Menthonoxim              Menthonitril              Menthonylamin

              CH3                         CH3
              |                           |
              CH                          CH
            /    \                      /    \
        H2C       CH2      + O      H2C       CH2
        |         |        ---->    |         |
        H2C       CH2·OH            H2C       CHO
            \                           \
              CH                          CH
              ‖                           ‖
              C                           C
            /    \                      /    \
          CH3    CH3                  CH3    CH3
         Menthonylalkohol            Menthonylaldehyd
```

[1] Wallach, Ann. **278**, 302 (1894); **296**, 131 (1897).

Nachweis des Sechskohlenstoffringes in den Hexamethylen-Verbindungen.

Zur Begründung der Constitutionsformeln, welche dem Hexamethylen und seinen Derivaten beigelegt werden, müssen wir zunächst den Nachweis erbringen, dass ihre Molecüle den Sechskohlenstoffring enthalten.

Für die aus aliphatischen Verbindungen entstehenden Körper kann man meistens aus der Synthese selbst die Bildung eines Sechskohlenstoffringes als sehr wahrscheinlich folgern. So lässt sich aus der schon besprochenen Synthese des Pimelinketons bei der trockenen Destillation des pimelinsauren Calciums (S. 742) an sich mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass ein Hexamethylenderivat entstanden ist. Doch erfordert dieser Schluss noch eine strenge Begründung, wie sie sich aus den folgenden Erwägungen ergiebt. Das Produkt hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O$, während ein gesättigtes Keton mit offener Kette die Formel $C_6H_{12}O$ besitzen müsste. Nach dem chemischen Verhalten und den physikalischen Bestimmungen ist das Keton nun gesättigt; demgemäss kann sein Molecül nur ein ringförmiges Gebilde sein. Wäre in seinem Molecül ein Drei-, Vier- oder Fünf-Kohlenstoffring vorhanden, so müsste sich an diesen Ring eine Seitenkette schliessen. Bei der Oxydation des Pimelinketons wird nun aber normale Adipinsäure erhalten, deren Entstehung nur zu erklären ist, wenn keine Seitenkette vorhanden ist, sondern alle 6 Kohlenstoffatome Glieder des Ringes selbst sind:

```
         CH2                          CH2
       /     \                      /     \
   H2C         CO               H2C         COOH
    |           |   + 3O  =      |                    .
   H2C         CH2              H2C         COOH
       \     /                      \     /
         CH2                          CH2
```

Ebenso geht die Constitution des Succinylobernsteinsäureesters aus der Synthese nicht mit genügender Sicherheit hervor; auf folgendem Wege lässt sich aber seine Natur als Hexamethylen-Abkömmling feststellen. Baeyer hat, wie schon S. 743—744 erwähnt wurde, den Succinylobernsteinsäureester zum Diketohexamethylen verseift:

```
                  CO                                  CO
               /      \                            /      \
C2H5·CO2·HC            CH2                    H2C            CH2
           |            |    + 2H2O =           |              |    + 2CO2 + 2OH·C2H5.
        H2C            CH·CO2·C2H5            H2C            CH2
               \      /                            \      /
                  CO                                  CO
```

Das Diketohexamethylen (Formel I in der unten folgenden Zusammenstellung) wird nun durch Reduction in einen zweifachen secundären Alkohol (Chinit, Formel II) übergeführt, in welchem sich durch partielle Behandlung mit Jodwasserstoff die eine Hydroxylgruppe durch Jod er-

setzen lässt; in dem so erhaltenen Monojodhydrin (III) kann durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das Jodatom gegen Wasserstoff ausgetauscht werden; man erhält dann einen einwerthigen Alkohol (IV), welch' letzterer durch Oxydation in ein Keton (V) übergeht, das sich als identisch mit dem durch Destillation von pimelinsaurem Calcium gewonnenen Pimelinketon erweist:

I: CO / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / CO ⟶ II: CH(OH) / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / CH(OH) ⟶ III: CHJ / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / CH(OH) ⟶

IV: CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / CH(OH) ⟶ V: CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / CO.

Auf Grund dieses Abbaus ist man berechtigt, im Succinylobernsteinsäurester dieselbe ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome wie im Pimelinketon, d. h. den Kohlenstoffsechsring, anzunehmen.

Für die aus Benzolderivaten durch Hydrirung entstehenden Körper muss ebenfalls erst bewiesen werden, dass in ihnen der Kohlenstoffsechsring erhalten geblieben ist. Im Folgenden soll daher gezeigt werden, dass die Säure, welche man durch directe Hydrirung der Benzoësäure erhält, identisch mit den auf verschiedenen synthetischen Wegen dargestellten Hexamethylencarbonsäuren ist, in denen der Synthese zufolge ein Sechsring enthalten sein muss.

Bucherer[1] hat das mehrfach erwähnte Pimelinketon mittelst Blausäure in sein Cyanhydrin umgewandelt. Dieses Cyanhydrin liefert bei der Verseifung α-Oxyhexamethylencarbonsäure, deren Hydroxylgruppe durch starke Reduction gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Die hiernach entstandene Hexamethylencarbonsäure:

(Ring)>CO ⟶ (Ring)<OH/CN ⟶ (Ring)<OH/COOH ⟶ (Ring)<H/COOH

erweist sich nun als identisch mit dem Hydrirungsprodukt der Benzoësäure — der Hexahydrobenzoësäure.

Auch die von Perkin und Haworth aus Pentamethylendibromid und Natriummalonester erhaltene Hexamethylencarbonsäure (vgl. S. 741 sub a) ist identisch mit der durch directe Reduction aus Benzoësäure gewonnenen Hexahydrobenzoësäure.

[1] Ber. 27, 1230 (1894).

Noch in mehreren Fällen ist der Nachweis gelungen, dass die aus aliphatischen Körpern synthetisch gewonnenen Hexamethylenderivate identisch mit den durch Hydrirung der Benzolabkömmlinge erzeugten Verbindungen sind. Es sei hier an die Synthese der Hexamethylendicarbonsäure (1.3) von Perkin jr. (S. 742) erinnert, deren Erzeugniss der von Baeyer u. Villiger durch Reduction der Isophtalsäure erhaltenen Hexahydroisophtalsäure in allen Beziehungen gleicht. Der Weg, den Perkin einschlug, lässt über das Vorhandensein eines Kohlenstoffsechsringes in der Hexahydroisophtalsäure keinen Zweifel. Ebenso ist das von Vorländer aus Acetobuttersäure durch Natrium gewonnene m-Diketohexamethylen (vgl. S. 744) identisch mit dem von Merling durch Reduction von Resorcin dargestellten Dihydroresorcin.

Für die natürlichen Verbindungen hat man in ganz ähnlicher Weise wie für das Pimelinketon den Nachweis des Sechskohlenstoffringes durch Oxydation erbringen können; die Einzelheiten werden später im speciellen Theil genauer besprochen werden.

Beziehungen der gesättigten hydroaromatischen Verbindungen zu den aromatischen und Rückschlüsse auf die Constitution des Benzols.

Dass der Benzolkern in den Hexamethylenring übergeht, ist in Vorangehendem an einer Reihe von Beispielen gezeigt worden; aber auch umgekehrt können Hexamethylenderivate in solche des Benzols übergeführt werden; vgl. S. 81—82.

Der Uebergang von Benzol in Hexamethylen ist bei der Kekulé'schen Benzolformel (vgl. S. 50) directes Postulat, da durch Addition von sechs Atomen Wasserstoff an die drei Doppelbindungen ein sechsgliederiger gesättigter Kohlenstoffring entstehen muss:

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \qquad CH \\ HC \qquad CH \\ CH \end{array} + 6H = \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \qquad CH_2 \\ H_2C \qquad CH_2 \\ CH_2 \end{array}.$$

Mit der Claus'schen Diagonal-Formel ist er ebenfalls gut vereinbar, wenn man annimmt, dass drei Parabindungen gelöst werden. Jedoch ist die Bildung des Hexamethylens hier nicht unbedingt nothwendig, da die Hydrirung auch in anderer — wenn auch weniger wahrscheinlicher — Weise stattfinden kann; wenn z. B. eine Ortho- und zwei Para-Bindungen aufgehoben würden, so entstünde ein Kohlenwasserstoff C_6H_{12} von anderer Structur (Dimethyltetramethylen):

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ CH \end{array}.$$

Der Uebergang von Benzol in Hexamethylen ist endlich mit der LADENBURG'schen Prismenformel[1] nur dann vereinbar, wenn eine Para- und zwei solche Meta-Bindungen gelöst werden, welche nicht von denselben Kohlenstoffatomen, wie die zur Sprengung gelangende Parabindung, ausgehen, also wenn die Bindungen 1.4, 3.5 und 2.6 aufgehoben werden:

1, 5, 3, 4, 2, 6 → $CH_2(1)$, $(5)H_2C$, $CH_2(3)$, $(2)H_2C$, $CH_2(6)$, $CH_2(4)$.

In diesem Falle bleibt aber — wie die Betrachtung der obigen Formeln, in welchen die Kohlenstoffatome entsprechend numerirt sind, zeigt — nur **eine** Benzol-Parastellung (1.4) auch Hexamethylen-Parastellung, während die beiden anderen (5.2 bezw. 3.6) zu Hexamethylen-Ortho-Stellungen werden.

Mit Hülfe des Succinylobernsteinsäureesters lässt sich nun beweisen (BAEYER), dass dies nicht der Wirklichkeit entspricht[2].

In dem Succinylobernsteinsäureester ist unzweifelhaft ein Kohlenstoffsechsring enthalten, wie man aus dem bereits besprochenen Abbau zum Ketohexamethylen ersieht. Die genauere Constitution des Esters ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Es sind zwei Möglichkeiten bei der Synthese aus 2 Mol. Bernsteinsäureester unter Berücksichtigung der Bildung eines Kohlenstoffsechsringes ins Auge zu fassen, wie in folgenden Formeln veranschaulicht wird:

I: C_2H_5O / CH_2CO | CH_2CO / C_2H_5O ; $COOC_2H_5$ / CH_2 | CH_2 / $COOC_2H_5$ → $COOC_2H_5$, $CH_2—CO—CH$ | $CH_2—CO—CH$, $COOC_2H_5$,

II: $COOC_2H_5$ / CH_2 | CH_2 / $COOC_2H_5$; $COOC_2H_5$ / CH_2 | CH_2 / $COOC_2H_5$ = CO, CH_2, CH, $COOC_2H_5$, CH, CH_2, $COOC_2H_5$, CO.

Wie alle Ketoderivate, in welchen eine Methylengruppe neben einem Carbonyl vorhanden ist, verbindet sich der Succinylobernsteinsäureester nach HANTZSCH u. HERRMANN[3] mit salpetriger Säure zu einem Isonitroso-

[1] Erklärung der LADENBURG'schen Prismenformeln vgl. S. 50 ff.; 73—74.

[2] BAEYER, Ber. **19**, 428, 1797 (1886); **23**, 1276 (1890). Ann. **245**, 106 (1888). — Vgl. dazu LADENBURG, Ber. **19**, 972 (1886); **20**, 62 (1887); **23**, 1007 (1890).

[3] Ber. **21**, 1084 (1888).

derivat, und zwar treten, da in dem Molecül desselben zwei Methylengruppen zu zwei Carboxylgruppen benachbart sind, zwei Isonitrosogruppen ein. In den beiden Fällen müssten hierdurch Verbindungen von folgenden Formeln entstanden sein:

```
                CO   COOC2H5                       CO   CO OC2H5
   HO·N=C             CH               HO·N=C              CH
I                                  II                                 .
   HO·N=C             CH                      CH           C=N·OH
                CO   COOC2H5           COOC2H5       CO
```

Beim Erhitzen mit Wasser geht aber der Diisonitrososuccinylobernsteinsäureester glatt in Isonitrosobernsteinsäure über. Die glatte Bildung dieser letzteren Verbindung ist nur mit der in Formel II angenommenen Constitution vereinbar, denn bei der Spaltung der in Formel I wiedergegebenen Substanz müsste 1 Mol. Bernsteinsäure und 1 Mol. Diisonitrosobernsteinsäure entstehen:

```
                                                                COOH
        HO·N=C      CO      CH·COOC2H5        HO·N=C—COOH       CH2
I         |                  |        +4H2O =        |        +   |    +2C2H5·OH.
        HO·N=C      CO      CH·COOC2H5        HO·N=C—COOH       CH2
                                                                COOH

                                                    COOH
              CO        COOC2H5                      |
     HO·N=C                CH                        |
II     |                   |     +4H2O = 2HO·N=C                 + 2C2H5·OH.
       CH                C=NOH                       |
   COOC2H5       CO                                 CH2
                                                     |
                                                    COOH
```

Hieraus geht also mit Sicherheit hervor, dass der Succinylobernsteinsäureester die in Formel II angedeutete Constitution eines Paradiketohexamethylen-Paradicarbonsäureesters besitzt.

Durch Brom wird der Succinylobernsteinsäureester zu einem Benzolderivat — dem p-Dioxyterephtalsäureester — oxydirt:

```
      H     COOC2H5                  COOC2H5
         C                              C
   H2C       CO                    HC       C·OH
                      ———→                             .
   OC        CH2                   HO·C      CH
         C                              C
      H     COOC2H5                  COOC2H5
```

Versucht man nun diese Umgestaltung nach der Prismenformel vorzunehmen, so werden je zwei der vorher nachweislich am Hexamethylenring in 1.2-Stellung zu einander befindlichen Gruppen bei dem Uebergang zum Prisma in Parastellung gebracht:

H COOC$_2$H$_5$ — C — H$_2$C CO — OC CH$_2$ — C — H COOC$_2$H$_5$ ⟶ H—C (5), C—OH (1), C (3), COOC$_2$H$_5$; OH—C (2), C—H (4), C (6), COOC$_2$H$_5$ oder

H—C, C—COOC$_2$H$_5$, C, OH; C, C—H, C—OH, COOC$_2$H$_5$ oder OH—C, C—COOC$_2$H$_5$, C—H; C, C—OH, C—H, CO$_2$C$_2$H$_5$.

Das aromatische Umwandlungsprodukt des Succinylobernsteinsäureesters müsste also eine andere Constitution als die eines p-Dioxyterephtalsäureesters besitzen. Es gelingt nun leicht für den p-Dioxyterephtalsäureester den Constitutionsbeweis zu erbringen. Koenigs[1] oxydirte das p-Xylohydrochinon, über dessen Constitution kein Zweifel bestehen kann, in Form seines Phosphorsäureesters und erhielt eine Säure, die identisch ist mit der p-Dioxyterephtalsäure aus Succinylobernsteinsäurester:

CH$_3$, ·OH, HO·, CH$_3$ ⟶ COOH, ·OH, HO·, COOH;

vgl. ferner den Baeyer'schen Beweis Kap. 40, Abschn. V, D.

Constitution der ungesättigten Hexamethylenderivate oder partiell hydrirten aromatischen Verbindungen.

Schon S. 11 und 56 ist darauf hingewiesen worden, dass die gesättigten und ungesättigten Derivate des Hexamethylens trotz der in ihnen enthaltenen ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome nicht den Charakter von Benzolderivaten besitzen, sondern sich ihren chemischen Eigenschaften nach vollständig wie Derivate der Fettreihe verhalten. Aus diesen analogen Eigenschaften lässt sich auch schon mit einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass die u n g e s ä t t i g t e n H e x a m e t y l e n d e r i v a t e d o p p e l t e B i n d u n g e n e n t h a l t e n, w e l c h e d e r g e w ö h n l i c h e n d o p p e l t e n B i n d u n g d e r a l i p h a t i s c h e n R e i h e a n a l o g b e s c h a f f e n s i n d:

[1] Heyman nu. Königs, Ber. **20**, 2390 (1887).

$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH_3$ (norm. Butylen)

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH{=}CH \end{array}$$ (Tetrahydrobenzol)

Hiergegen ist der Einwand möglich, dass auch Kernbindungen, wie sie in folgenden Formeln wiedergegeben werden, sich ähnlich verhalten könnten, wie Doppelbindungen:

(Tetrahydrobenzol) (Dihydrobenzol)

Einerseits ist nun von Baeyer auf experimentellem Wege durch das Studium der Bromadditionsprodukte der Hydroterephtalsäuren gezeigt worden, dass thatsächlich in den ungesättigten Hexamethylenderivaten doppelte Bindungen nachweisbar sind (siehe unten); andererseits liegt die beste Widerlegung der Annahme von Kernbindungen darin, dass wir unter den Terpenkörpern eine ganze Reihe Substanzen kennen, in deren Molecülen solche Kernbindungen mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen sind, und die sich ganz anders verhalten wie die partiell hydrirten aromatischen Verbindungen. Allerdings ist die Constitution dieser Produkte noch nicht durch vollständige Synthese begründet.

Beweis von Baeyer:

1) Die Tetrahydroterephtalsäuren enthalten keine Parabindung.

Die möglichen Formeln für die beiden, structurisomeren Tetrahydroterephtalsäuren sind folgende:

a ; *b* ; *a′* ; *b′*

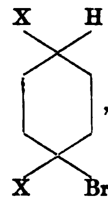
unter welchen die Symbole *a* und *a′* mit der gewöhnlichen Doppelbindung, *b* und *b′* mit Parabindung versehen sind. Enthielte nun die Tetrahydroterephtalsäure der Formel *a* bezw. *b* eine Parabindung, so müsste sie bei der Addition von Bromwasserstoff die α-Monobromhexahydrophtalsäure und bei Aufnahme von 2 Atomen Brom die α α′-Dibromhexahydroterephtalsäure liefern:

COOH · C · C · COOH + HBr = H, COOH > C · C < Br, COOH ; COOH · C · C · COOH + 2 Br = Br, COOH > C · C < Br, COOH .

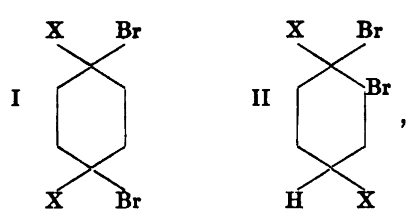
Dies ist nun nicht der Fall, sondern die Reactionen verlaufen — wie nach Formel *a* zu erwarten ist — im Sinne folgender Gleichungen (X = Carboxyl):

X · C · C < H, X + HBr = X, H > C · Br · C < H, X ; X · C · C < H, X + 2 Br = X, Br > C · Br · C < H, X .

Besässe nämlich das Additionsprodukt von Bromwasserstoff an die Tetrahydrosäure die Formel



so müsste, da bei der Bromirung von Carbonsäuren die Bromatome in α-Stellung zur Carboxylgruppe treten (vgl. Bd. I, S. 710, 718—719), bei der weiteren Einwirkung von Brom auf diese Säure eine dibromirte Verbindung der Formel I (siehe unten) entstehen, die identisch sein müsste mit der durch directe Bromirung der Hexahydroterephtalsäure entstehenden αα'-Dibromsäure. Die Bromirung führt aber nicht zu einer Säure der Formel I, sondern zu einer Säure der Formel II:



wie sich durch das Verhalten der Verbindung bei der Reduction erkennen lässt. Die α, α'-Dibromhexahydroterephtalsäure giebt nämlich hierbei unter Ersatz des Broms durch Wasserstoff Hexahydroterephtalsäure, während die Dibromsäure, welche man auf dem beschriebenen Wege erhält, unter Abspaltung des Broms die Tetrahydrosäure regenerirt, von welcher man ausgegangen ist:

Dieses Verhalten von dibromirten Verbindungen zeigen die Körper der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe gemeinsam. Sind die beiden Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden, so werden sie bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unter Bildung einer doppelten Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen herausgenommen; z. B. liefert α, β-Dibrombuttersäure die Crotonsäure:

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot COOH\,.$$

Sind dagegen die beiden Bromatome nicht benachbart und befindet sich zwischen beiden eine Methylengruppe, so wird bei der Reduction an Stelle der Bromatome Wasserstoff eingeführt; z. B. liefert die α, γ-Dibromvaleriansäure hierbei Valeriansäure:

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH + 4H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2HBr.$$

Auf Grund des geschilderten Verhaltens muss daher angenommen werden, dass die beiden Bromatome sich auch in dem Dibromid der Tetrahydrosäure an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, und dass letztere selbst eine doppelte Bindung zwischen zwei solchen Atomen enthält.[1]

Eine analoge Betrachtung des Verhaltens der zweiten Tetrahydrosäure (Formel a' bezw. b' auf S. 768) gegen Brom lehrt, dass auch in dieser Säure keine Parabindung, sondern eine gewöhnliche Doppelbindung vorhanden ist. Hätte nämlich diese Tetrahydrosäure eine Parabindung, so würde sie mit Brom ein Produkt liefern, in dem sich die Bromatome in der Para-Stellung befinden:

Dieses Dibromid müsste identisch sein mit dem aus einer wohl bekannten Dihydroterephtalsäure durch Addition von 2 Mol. Bromwasserstoff entstehenden Dihydrobromid:

[1] Baeyer, Ann. **251**, 258 (1889).

Letzteres giebt nun bei der Reduction Hexahydroterephtalsäure, während das Dibromid jener Tetrahydrosäure dabei die ursprüngliche Tetrahydrosäure regenerirt. Die doppelte Bindung muss also auch hier zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden.

2) Die Dihydrosäuren enthalten keine Parabindungen.

Der Dimethylester der symmetrischen Dihydrosäure addirt zwei und vier Atome Brom. Enthielte nun die Säure zwei Parabindungen, so müsste die Bildung des Dibromids folgendermassen formulirt werden:

1) H, $COOCH_3$ — C — C — H, $COOCH_3$ + 2Br = 2) H, $COOCH_3$ — C — Br, Br — C — H, $COOCH_3$,

während die Annahme von Doppelbindungen zur nachstehenden Formulirung führt:

3) H, $COOCH_3$ — C — C — H, $COOCH_3$ + 2Br = 4) H, $COOCH_3$ — C — Br, Br — C — H, $COOCH_3$.

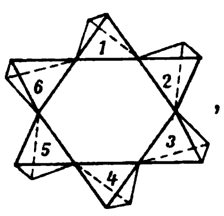
Die Formel 2) müsste bei der Reduction eine Tetrahydrosäure, 4) dagegen Rückbildung der Dihydrosäure ergeben. Letzteres entspricht dem thatsächlichen Versuchsergebniss; also enthält die in Rede stehende Dihydroterephtalsäure keine Parabindung.

Stereochemie der Hexamethylen-Verbindungen.

Bei der Besprechung der Erfahrungen über Gliederzahl von Kohlenstoffringen und der stereochemischen Deutung derselben (vgl. S. 3—7) sind an der Hand der Baeyer'schen Spannungstheorie die theoretischen Gesichtspunkte auseinandergesetzt worden, welche zu der Annahme führten, dass die Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffringen gegenüber weniger- oder mehrgliedrigen Systemen besonders erleichtert ist. Bei dieser Gelegenheit ist darauf hingewiesen worden, dass eine Spannung im Molecül des Hexamethylens sich nur dann als nothwendig ergiebt, wenn man annimmt, dass die Schwerpunkte der sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Dieselben können sich aber auch ohne jedwelche Spannung, wie Sachse[1] ausgeführt hat, zu einem Ringe

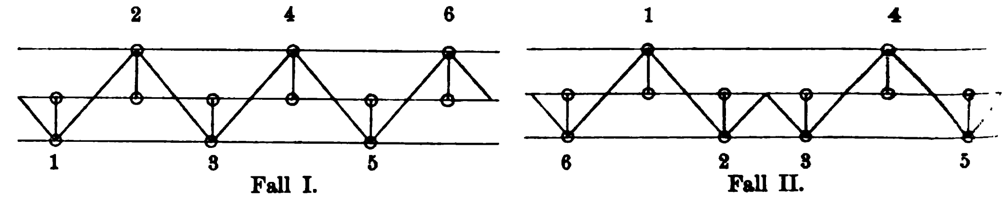
[1] Sachse, Ber. **23**, 1363 (1890). Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 203 (1892); **11**, 185 (1893).

schliessen, und zwar auf zweierlei Weise (Normalconfigurationen des Hexamethylens). Denkt man sich die sechs Kohlenstoffatome als Tetraëder zu einem Ringe zusammengefügt, wie in folgendem Bilde veranschaulicht wird:



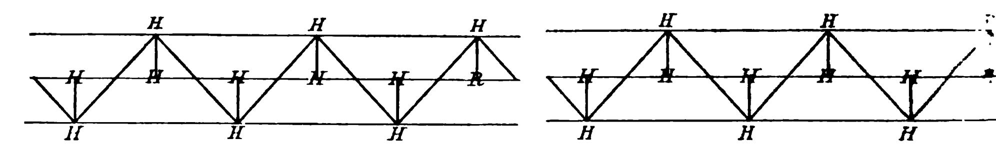
so erhält man die erste Normalconfiguration des Hexamethylens, wenn sich die Schwerpunkte dreier von diesen Tetraëdern — 1.3.5 — diesseits der Ebene des Papiers, diejenigen von 2.4.6 aber jenseits befinden. Die zweite Normalconfiguration entsteht, wenn die Schwerpunkte zweier Tetraëder — 1.4 — diesseits, die der anderen — 2.3.5.6 — aber jenseits ruhen. In beiden Fällen kann man durch die zwölf nicht an der Ringbildung betheiligten Tetraëderecken drei Ebenen legen, zwei äussere und eine innere. In den beiden äusseren Ebenen liegen in Fall I je drei Ecken, in der mittleren sechs Ecken; in Fall II befinden sich in der mittleren sechs, der einen äusseren zwei und der anderen vier Ecken.

Fällt man von den oben unterschiedenen Raumformeln eine Projection in der Seitenansicht auf die Fläche des Papiers, so erhält man für beide Fälle folgende Bilder, in denen die starken Mittelstriche äussere Tetraëderkanten, die drei Längslinien die durch die Ecken der Tetraëder gelegten Ebenen bedeuten:



Fall I. Fall II.

Sind nun die 12 Ecken mit 12 Atomen Wasserstoff beladen, so können die Tetraëder 1.3.5 im Fall I, bezw. 1.4 im Fall II, ihre Lage zur Mittelebene durch Drehung nach der entgegengesetzten Seite mit 2.4.6, bezw. 6.2.3.5, vertauschen; es bildet sich aber hiernach wieder dieselbe Modification des Hexamethylens. Anders liegen die Verhältnisse, wenn ein Wasserstoff durch eine andere Gruppe ersetzt wird. Dann ergeben sich zwei Möglichkeiten, indem die neue Gruppe R sich entweder in einer der Aussenebenen oder in der Innenebene befindet, wie dies die nachstehenden Figuren für Fall I andeuten:



Bei Fall II verhält es sich ebenso.

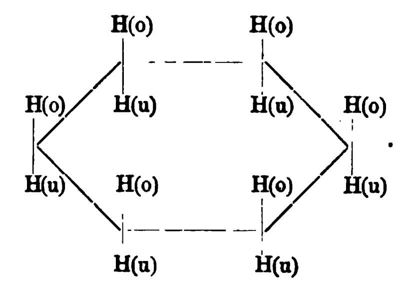
Diese Vorstellung über die Configuration des Hexamethylenringes ist ebenso einfach als plausibel; doch findet sie keine Stütze in der Anzahl der beobachteten Isomeriefälle. Nach ihr wäre die Möglichkeit gegeben, dass schon die Monosubstitutions-Produkte in isomeren Formen existiren; thatsächlich ist aber bisher immer nur eine Form aufgefunden worden. Vorläufig ist daher die SACHSE'sche Auffassung des Hexamethylens ohne praktische Bedeutung.

Allgemein wird dagegen die von BAEYER entwickelte Anschauung über die Constitution des Hexamethylens, nach welcher die sechs Kohlenstoff-Centren in einer Ebene gelagert sind, bevorzugt, da sie im Einklang mit den bisher aufgefundenen Isomerien steht.

Die Raumisomerie bei gesättigten Hexamethylen-Verbindungen.

Auf S. 17 ff. ist bereits die Raumisomerie bei den Trimethylen- und Tetramethylen-Dicarbonsäuren besprochen worden; des Zusammenhangs halber und weil diese Art der Isomerie gerade bei den Hexamethylenderivaten entdeckt und zuerst gedeutet wurde, sollen die Anwendungen der Theorie auf den Hexamethylenring, welche derjenigen in der Trimethylen-, Tetramethylen- und Pentamethylen-Gruppe ganz analog sind, noch einmal dargelegt werden.

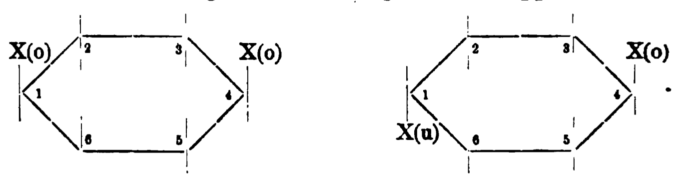
Denkt man sich sechs Kohlenstoffmodelle (vgl. Bd. I, S. 666—667 Anm.) mit je einem Stab untereinander zu einem Ringe derart verbunden, dass die Centren der sechs Atome in einer Ebene sich befinden und die beiden nicht an der Ringbildung betheiligten Axen eines jeden Atoms nach aussen zu liegen kommen, so kann man drei Ebenen unterscheiden: diejenige, welche die Centren der sechs Kohlenstoffatome enthält, und diejenigen, welche man durch die Endpunkte von je sechs Axen, die sich auf der einen und anderen Seite der Ringebene der Kohlenstoffatome befinden, ziehen kann:



In diesem Schema, welches die gesättigte Wasserstoffverbindung des Sechsrings darstellt, bedeuten die Zeichen u und o: unten und oben.

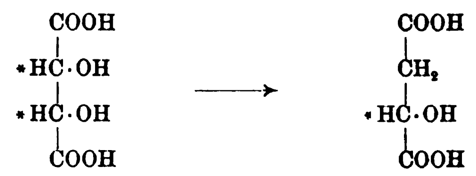
Sind alle zwölf Axen mit Wasserstoff verbunden, so erhält man das Hexamethylen, welches keine geometrische Isomerie zeigen kann. Ersetzt man nun eines der Wasserstoffatome durch eine andere Gruppe,

z. B. Carboxyl, so kann auch die nunmehr entstehende Verbindung — z. B. Hexahydrobenzoësäure — nur in einer Form existiren, wie auch durch die experimentellen Befunde bestätigt wurde. Anders wird es aber, wenn noch ein zweites Wasserstoffatom an einem der übrigen Kohlenstoffatome, z. B. in 4-Stellung, durch eine gleiche Gruppe ersetzt wird:



Je nachdem die beiden X die Stellung 1 o und 4 o oder 1 u und 4 o einnehmen, erhält man zwei räumlich verschiedene Formeln. Die noch möglichen Stellungen 1 u, 4 u und 1 o, 4 u bedingen, wie leicht ersichtlich, keine weiteren Isomeriefälle, da sich bei geeigneter Drehung des Modells ihre Identität mit den ersten beiden ergiebt.

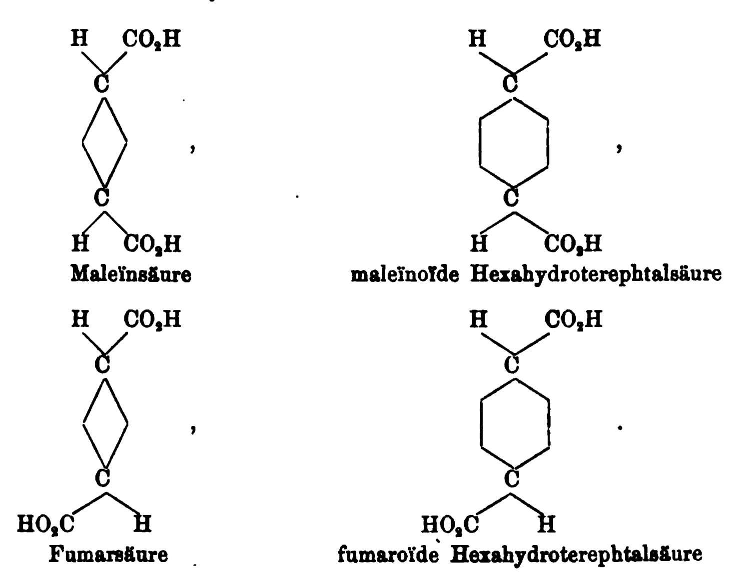
Diese geometrische Isomerie lässt sich auf das Vorhandensein von zwei **relativ asymmetrischen Kohlenstoffatomen** (1 und 4) zurückführen. Bei genauerer Betrachtung der beiden Modelle mit zwei Substituenten stellt sich nämlich heraus, dass es nicht gleichgültig ist, ob man vom Kohlenstoff 1 aus nach rechts oder nach links in dem Ringe geht. Die beiden Affinitäten des Kohlenstoffs 1, welche zur Bildung des Ringes dienen, sind also nicht gleich gebunden. Dasselbe ist auch der Fall bei Kohlenstoffatom 4. Beide Formeln erhalten also je zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Ein wesentlicher Unterschied zwischen relativer Asymmetrie und absoluter Asymmetrie der Kohlenstoffatome äussert sich indessen darin, dass ein Körper mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen bei absoluter Asymmetrie Modificationen bildet (vgl. Bd. I, S. 667—669, 723), von denen je zwei enantiomorphe Formen darstellen, bei relativer Asymmetrie dagegen nur in zwei Formen auftreten kann, die mit ihren Spiegelbildern identisch sind. Die Asymmetrie der beiden relativ asymmetrischen Kohlenstoffatome ist durch einander bestimmt, während die Asymmetrie eines absolut asymmetrischen Kohlenstoffatoms unabhängig vom Vorhandensein der Asymmetrie an anderen Stellen des Molecüls ist. Wenn man von zwei absolut asymmetrischen Kohlenstoffatomen einem die Asymmetrie nimmt, so bleibt gleichwohl der asymmetrische Charakter des Molecüls beibehalten. So z. B. entsteht aus der Weinsäure durch Beseitigung der Asymmetrie an einem Kohlenstoffatom Aepfelsäure, welche noch in zwei optisch activen enantiomorphen Formen auftritt:



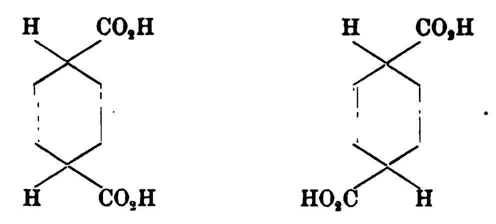
Aus der Hexahydroterephtalsäure wird aber bei Fortnahme eines Carboxyls Hexahydrobenzoësäure gebildet, die nur in einer Modification bekannt und theoretisch möglich ist. Baeyer[1] vergleicht die räumliche Isomerie der Hexahydroterephtalsäuren mit derjenigen der Fumar- und Maleïn-Säure. Denn wenn man sich die

[1] Ann. **245**, 128 (1888).

doppelten Bindungen in der Fumar- und Maleïn-Säure als einen Ring vorstellt, so sind auch hier zwei relativ asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten:



In den Benennungen werden die Raumisomeren dieser Art durch Beifügung des Index „cis" oder „trans" gekennzeichnet: „cis", wenn die beiden Substituenten auf der einen Seite der Ringebene, „trans", wenn sie auf verschiedenen Seiten der Ringebene sich befinden (vgl. Bd. I, S. 422—423 u. Bd. II, S. 17). Diese räumliche Isomerie lässt sich nun bei gesättigten Derivaten stets voraussehen, wenn sich Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen des Ringes befinden. Sie kann aber auch bei ungesättigten Verbindungen auftreten; so existirt die symmetrische Dihydroterephtalsäure in zwei Formen:



Die Erkenntniss der Theorie der räumlichen Isomerie ist für die hydroaromatische Chemie wie für die Chemie der Terpen-Körper von gleicher Wichtigkeit und ist auch bei letzterer Gruppe zum Gegenstand eingehender Untersuchungen[1] geworden.

[1] Vgl. Baeyer, Cis-trans-Isomerie in der Terpenreihe: Ber. **26**, 2861 (1893). — Ginsberg, Chem. Centralbl. **1897 II**, 420. — Wallach, Ann. **300**, 278 (1898).

Configuration des ungesättigten Hexamethylenrings.

Man kann den einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoff der Hexamethylenreihe — das *Cyclohexen* oder Tetrahydrobenzol:

$$\begin{array}{l} CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$$

— als ein Aethylen betrachten, in welchem 2 Wasserstoffatome an den beiden Aethylen-Kohlenstoffatomen durch die zweiwerthige Kette — $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ — vertreten sind. Diese Betrachtungsweise führt uns auf die von der Theorie in Aussicht gestellte Möglichkeit, dass der Eingriff jener Vierkohlenstoffkette in cis- oder trans-Stellung erfolgen könnte. Es könnten also zwei Tetrahydrobenzole existiren, deren Isomerie sich wie diejenige der Maleïnsäure und Fumarsäure erklären lassen würde:

H CO_2H / C / C / H CO_2H — Maleïnsäure

H CO_2H / C / C / CO_2H H — Fumarsäure

; CH_2, H_2C, CH, H_2C, CH, CH_2 — CH_2, H, H_2C, C, $H—C$, H_2C——CH_2.

Obgleich diese Frage schon öfters discutirt worden ist, haben sich bisher weder für noch gegen die Existenz einer solchen Isomerie sichere Beweise erbringen lassen.

Beim Tetrahydrobenzol wird es sehr schwer sein, darüber auf experimentellem Wege Aufschluss zu erhalten [1]. Vielleicht lassen sich diese Verhältnisse aber leichter bei der Tetrahydrophtalsäure studiren, welche die doppelte Bindung zwischen den beiden Carboxylgruppen besitzt:

CH_2 CO_2H, H_2C, H_2C, CH_2 CO_2H — maleïnoïde Tetrahydrophtalsäure

CH_2 CO_2H, H_2C C, $CO_2H—C$, H_2C——CH_2 — fumaroïde Tetrahydrophtalsäure.

Bei dem Eingriff der Vierkohlenstoffkette in die trans-Aethylen-Stellung würde sich eine grössere Spannung (vgl. S. 5 ff.) einstellen, als beim Eingriff in die cis-Stellung. Man darf aus diesem Umstand aber kaum den Schluss ziehen, dass die Existenz der trans-Verbindung unwahrscheinlich ist; bedingt doch die Doppelbindung, die man ja als einfachsten Fall eines Kohlenstoffringes betrachten kann, eine grössere Spannung als irgend ein anderes cyclisches System, da die Ablenkung der an ihr betheiligten Valenzen 54°44′, beim Trimethylenring aber nur 24°44′ beträgt.

Systematik und Nomenclatur der hydroaromatischen Verbindungen und Terpen-Körper.

Ebenso wie man in der Fettreihe die Constitution der ungesättigten Substanzen von den entsprechenden gesättigten abzuleiten pflegt, erweist

[1] Vgl. J. Wislicenus: „Ueber die geom. isomeren Dimethyläthylene", Ann. **313**, 207 (1900).

es sich auch hier als zweckmässig, die Betrachtung der vollständig hydrirten Verbindungen stets an die Spitze zu stellen, aus diesen dann die Abkömmlinge mit einer oder mit mehr ungesättigten Bindungen successive zu entwickeln.

Mit den eigentlichen Hexamethylenderivaten ist eine Gruppe von natürlich vorkommenden Verbindungen bezw. Umwandlungsprodukten natürlicher Verbindungen durch vielfache Uebergänge (s. S. 781—782) nahe verknüpft, in deren Molecülen der Sechsring nicht der einzige cyclische Complex ist; man kann sie sich aus eigentlichen Hexamethylen-Verbindungen durch Austritt von Wasserstoff unter Herstellung einer Kernbindung (Brückenbindung) — d. h. unter directer Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, welche vorher nur indirect mit einander verbunden waren — abgeleitet vorstellen, z. B.:

CH(CH$_3$)
H_2C CH$_3$ CH$_3$ CO
H_2C C H H CH
CH
⟶
CH(CH$_3$)
H_2C CH$_3$ CH$_3$ CO
C
H_2C CH
CH .

Ihrer Constitution nach wären sie streng genommen bei den mehrkernigen Verbindungen (Gruppe D, Bd. II Th. II S. 1 ff.) zu besprechen; dieser Trennung von den nahe verwandten einkernigen Hexamethylenderivaten stehen aber didaktische Gründe entgegen. Daher sind die mehrkernigen Verbindungen der oben bezeichneten Art in diesem Abschnitt mitbehandelt worden, soweit dies mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zu den einkernigen Hexamethylenderivaten wünschenswerth erschien.

Demnach ergiebt sich für die in diesem Abschnitt zu besprechenden Verbindungen die Eintheilung in zwei grosse Hauptgruppen, deren besondere Merkmale in Folgendem formulirt werden mögen:

I. Die eigentlichen Hexamethylenderivate, einschliesslich der monocyclichen Terpen-Körper. Die gesättigten Derivate enthalten nur einen cyclischen Ring — den Sechskohlenstoffring. Die ungesättigten Abkömmlinge enthalten keine Kernbindungen, sondern nur doppelte Bindungen, welche sich der gewöhnlichen ungesättigten Kohlenstoffbindung der Fettreihe ähnlich verhalten:

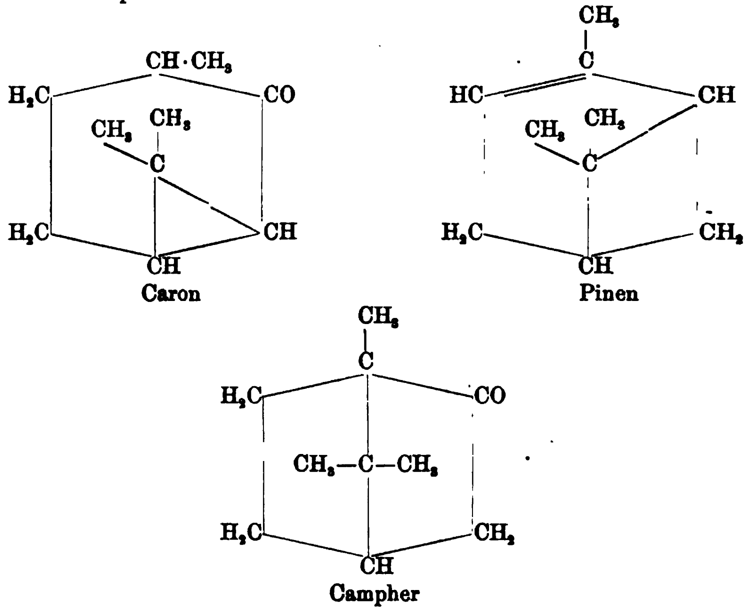
CH$_2$
H_2C CH$_2$
H_2C CH$_2$
CH$_2$
(Hexamethylen)

CH$_2$
H_2C CH$_2$
H_2C CH
CH
(Tetrahydrobenzol)

CH$_3$
C
H_2C CH
HC CH$_2$
C
CH$_3$
(Dihydroxylol)

CH$_3$
C
H_2C CH
HC CH$_2$
C
CH$_3$—CH—CH$_3$
(Dihydrocymol)

II. Polycyclische Terpen-Körper. Dieselben enthalten Kernbindungen, welche zur Bildung polycyclischer Systeme führen und sich durch ihre Festigkeit von der gewöhnlichen doppelten Bindung unterscheiden. Beispiele:



Die Chemie der eigentlichen Hexamethylenderivate — die erste der obigen Hauptgruppen — ist in zwei Untergruppen getheilt:

Gruppe I A. Derivate der hydrirten Benzole mit Ausschluss der hydrirten Cymol-Derivate. Diese Gruppe schliesst sich den isocyclischen Verbindungen von anderer Kohlenstoffringzahl (S. 16—40) eng an, enthält aber eine grössere Anzahl in der Natur vorkommender Produkte. Besonders hervorgehoben zu werden verdienen einerseits die Dicarbonsäuren (namentlich die Hydroterepthalsäuren), weil an der Hand ihres Studiums die Eigenschaften der Hexamethylenderivate grundlegend festgestellt wurden, und andererseits die Ketone. Die Chemie der letzteren besitzt im Hinblick auf die in der Gruppe IB behandelten natürlichen Ketone der Terpenreihe Bedeutung.

Das Hexamethylen C_6H_{12} erhält nach der Genfer Nomenclatur den Namen *Cyclohexan*, das Tetrahydrobenzol C_6H_{10}: *Cyclohexen* und das Dihydrobenzol C_6H_8: *Cyclohexadiën.* Aus diesen drei Grundformen lassen sich die Bezeichnungen der übrigen Körper ableiten. Bei den substituirten Hexahydroverbindungen macht man die Stellung der Substituenten durch Zahlen kenntlich, indem man die Regeln befolgt, welche S. 75—76 für die Nummerirung der Benzolderivate nach den Genfer Beschlüssen wiedergegeben sind. Die Hexahydro-p-toluylsäure ist darnach z. B. *1-Methylcyclohexancarbonsäure (4):*

Die Ketone werden wie gewöhnlich durch Anhängung der Silbe „on" charakterisirt; so heisst das Ketohexamethylen: Cyclohexanon. Bei den alkylirten Derivaten zählt man wieder von einem der Kohlenstoffatome aus, welches ein Alkyl trägt:

1-Methyl-Cyclohexanon (3) 1.3-Dimethylcyclohexanon (5)

Die doppelte Bindung kann man mit Δ bezeichnen (vgl. Bd. I, S. 491) und als Index die Zahl desjenigen Kohlenstoffatoms hinzufügen, von dem sie ausgeht:

Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure
Δ^{1}-Cyclohexendicarbonsäure (1.4)

$\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure
$\Delta^{1.4}$-Cyclohexadiëndicarbonsäure (1.4)

Δ^{1}-1-Methylcyclohexenon (3)

Doch genügt bei den nach den Genfer Beschlüssen vom Stamme Cyclohexan abgeleiteten Namen auch die einfache Anfügung der Ziffer

an das die Doppelbindung bezeichnende Wortelement „en“, wodurch man für die zuletzt angeführten Beispiele die Namen erhält:

Cyclohexen (1)-dicarbonsäure (1.4), Cyclohexadiën (1.4)-dicarbonsäure (1.4),
1-Methylcyclohexen (1)-on (3).

Gruppe I B. Die Derivate der hydrirten Cymole (Chemie der monocyclischen Terpen-Körper). Die Gruppe umfasst in der Natur vorkommende Verbindungen, deren künstlich gewonnene Abkömmlinge und durch Synthese entstehende Derivate. Obgleich sie nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht als verschiedenartig von den Hydroderivaten der übrigen Benzolkohlenwasserstoffe aufgefasst werden können, ist es für jetzt noch vornehmlich aus didaktischen Gründen zweckmässig, die Derivate der hydrirten Cymole zusammenhängend in einer besonderen Abtheilung zu behandeln. Die systematische Benennung der einzelnen Körper bietet bei Benutzung des Schemas, welches BAEYER[1] angegeben hat, keine Schwierigkeit (vgl. Einleitung zu Kap. 41).

Die polycyclischen Terpen-Körper (zweite Hauptgruppe) enthalten, so weit sich bis jetzt übersehen lässt, combinirte Ringsysteme des Hexamethylens mit dem Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen. Man kann einer Systematik derselben deshalb folgende Gruppirung zu Grunde legen:

Gruppe II A: Abkömmlinge des Trimethylen-Hexamethylens; gesättigter Kohlenwasserstoff **Caran:**

```
          CH·CH3
   H2C ⁄        ╲ CH2
          CH3      |
           |       |
      CH3·C        |    .
            ╲      |
   H2C ╲      ╲ CH
          CH ⁄
```

Gruppe II B: Abkömmlinge des Tetramethylen-Hexamethylens; gesättigter Kohlenwasserstoff **Pinan:**

```
          CH·CH3
   H2C ⁄        ╲ CH
    |     CH3  ⁄
    |  CH3·C          |    .
    |                 |
   H2C ╲          ⁄ CH2
          CH
```

[1] Ber. **27**, 436 (1894).

Gruppe II C: Abkömmlinge des Pentamethylen-Hexamethylens, gesättigter Kohlenwasserstoff **Camphan**:

$C\cdot CH_3$
H_2C CH_2
$CH_3\cdot C\cdot CH_3$
H_2C CH_2
CH

Zur Erklärung ihrer Beziehungen mit den Verbindungen der Hauptgruppe I und ihrer gegenseitigen Beziehungen sei hier schon das Folgende angeführt. Die polycyclischen Terpen-Körper lassen sich unter Sprengung der Kernbindung in Abkömmlinge des hydrirten bezw. nicht hydrirten Cymols umwandeln; z. B. geht Campher mit Schwefelsäure in Dihydrocarvon bezw. dessen Umlagerungsprodukt, das Carvenon, über:

Campher ⟶ Dihydrocarvon ⟶ Carvenon

Die Umkehrung dieses Versuches, Ueberführung des Dihydrocarvons unter Kernringschluss in die Campherarten, ist erst in einem Falle — bei der Synthese des Carons — geglückt:

Dihydrocarvon ⟶ Hydrobromdihydrocarvon ⟶ Caron

Man kann nun aus dem Princip dieser Reaction — intramoleculare Abspaltung aus Hydrobromdihydrocarvon — einen genetischen Zusammenhang der polycyclischen Terpen-Körper construiren, indem man die wichtigsten als Umwandlungsprodukte des Dihydrocarvons ansieht.

Betrachtet man nämlich das Schema des Hydrobromdihydrocarvons und lässt die Brücken-Kohlenstoffbindung, welche durch Bromwasserstoffabspaltung erzeugt werden kann, im Ringe des Hexamethylens der Reihe nach herumwandern, so gelangt man, wenn die Bromwasserstoffabspaltung mit Kohlenstoffatom 3 eintritt, zum Caron, mit 1 zum Campher, mit 6 zum Pinocamphon, einem gesättigten Keton der Pinanreihe:

Dihydrocarvon → Hydrobromdihydrocarvon → Caron

Campher, Pinocamphon.

I. Die eigentlichen Hexamethylenderivate.

Vierzigstes Kapitel.

Die Derivate der hydrirten Benzole mit Ausschluss der hydrirten Cymole.

I. Kohlenwasserstoffe, ihre Halogen-, Nitro-, Amido-Derivate und Sulfosäuren.

Gesättigte Verbindungen (Cyclohexan-Reihe).

Bildungsweisen der gesättigten zur Cyclohexan-Reihe gehörigen Kohlenwasserstoffe und ihr Vorkommen im Petroleum sind im vorigen Kapitel besprochen worden. Die einzelnen Glieder der Gruppe sind

bis auf das Cyclohexan selbst noch wenig untersucht worden; eine Zusammenstellung ihrer physikalischen Eigenschaften findet sich in Tabelle Nr. 66 (S. 787).

Die Kohlenwasserstoffe sind wasserklare, leicht bewegliche sehr flüchtige Oele von benzinartigem Geruch. Gegen chemische Agentien beständiger als die aromatischen Kohlenwasserstoffe, verhalten sie sich ähnlich den Grenzkohlenwasserstoffen der Paraffinreihe von gleicher Kohlenstoffzahl. Während Benzol und seine Homologen durch Salpetersäure bezw. Salpeterschwefelsäure (sogenannte nitrirende Mischung) leicht in Mononitroderivate oder höher nitrirte Produkte übergehen, bleiben die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe unter den gleichen Bedingungen unverändert, und man bedarf besonderer Methoden (vgl. S. 788), um die Nitrogruppe einzuführen[1].

Auf diese Eigenschaft, von Salpetersäure schwer angegriffen zu werden, hat man die Trennung der hydroaromatischen von den aromatischen Kohlenwasserstoffen gegründet, welche durch noch so vollkommene Fractionirungsmethoden wegen der Aehnlichkeit der Siedepunkte nicht zu bewirken ist. Man behandelt das Gemenge der Kohlenwasserstoffe, wie es vielfach bei der Aufarbeitung von natürlichen Oelen erhalten wird, mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch Benzol und Homologe in hochsiedende oder feste Nitroprodukte umgewandelt werden, wäscht die unangegriffenen Antheile mit Wasser und erhält so ein Produkt, welches wenigstens frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist[2]. Bei stärkerer Behandlung mit Salpetersäure verhält sich Cyclohexan verschieden von denjenigen Cyclomethylen-Kohlenwasserstoffen, welche tertiär gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Cyclohexan wird grösstentheils zu normaler Adipinsäure oxydirt:

```
        CH2                    CH2
  H2C /    \ CH2         H2C /    \ COOH
     |      |      --->     |
  H2C \    / CH2         H2C \      COOH
        CH2                    CH2 /
```

Bei den methylirten Homologen des Cyclohexans ist es in einer Reihe von Fällen gelungen, vermittelst Salpetersäure durch oxydirende und nitrirende Wirkung zugleich Nitroderivate des entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffs zu erhalten; so giebt z. B. 1.3-Dimethylcyclohexan das Trinitrometaxylol[3]:

---

[1] KONOWALOW, Compt. rend. **113**, 1052—1053 (1891); **121**, 652 (1895). Ber. **26** Ref., 878 (1893); **28** Ref., 1054 (1895).

[2] Siehe Bearbeitung der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW): Ann. **301**, 154; **302**, 1 (1898). — SABATIER u. SENDERENS, Compt. rend. **132**, 567 (1901).

[3] WREDEN, Ann. **187**, 159 (1877).

$$\text{1.3-Dimethylcyclohexan (}H_2C, CH_2, CH\cdot CH_3\text{)} \longrightarrow \text{Trinitro-m-xylol (}HC, C\cdot CH_3, C\cdot NO_2, NO_2\cdot C, C\cdot NO_2, C\cdot CH_3\text{)}$$

Mit Brom bei Gegenwart von Bromaluminium werden höher bromirte Benzolderivate erhalten. So liefert 1.3-Dimethylcyclohexan[1,2] leicht Tetrabrommetaxylol.

Diese Uebergänge der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzolderivate sind vielfach als Hülfsmittel für ihre Constitutionsbestimmung angewandt worden, da die Nitro- und Brom-Substitutionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe grösstentheils genauer bekannt sind.

Der Chlorirung erweisen sich die Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe leicht zugänglich, indem sie leichter als Benzol und seine Homologen in feuchtem Zustande schon ohne Mitwirkung des Sonnenlichts mit Chlor unter Substitution reagiren.

Was die synthetische Gewinnung dieser Körper angeht, so besteht das Hauptverfahren darin, dass man — wie schon im vorigen Kapitel erwähnt wurde — vom leicht erhältlichen entsprechenden Keton ausgeht, dasselbe zum Alkohol reducirt, den Alkohol mit Jodwasserstoff in das Jodid verwandelt, und dieses mit Zinkstaub und Eisessig reducirt (Baeyer):

$$\text{CO} \longrightarrow C{<}^{H}_{OH} \longrightarrow C{<}^{H}_{J} \longrightarrow CH_2.$$

Einzelne Glieder.

Cyclohexan[3] $C_6H_{12} = \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Hexamethylen, Hexahydrobenzol, Hexanaphten). Wreden reducirte im Jahre 1877 Benzol mit Jodwasserstoffsäure, nachdem schon früher von Berthelot (1861) die Hydrirung des Benzols versucht war. Er hatte kein reines Produkt unter den Händen (vgl. S. 748), erkannte aber schon den scharfen Unterschied des Hydrirungsproduktes vom Benzol und die Aehnlichkeit mit

[1] Zelinsky, Ber. **28**, 782 (1895).

[2] Markownikow, Ber. **25** Ref. 857 (1892).

[3] Wreden u. Znatovicz, Ann. **187**, 163 (1877). — Kijner, Ber. **26** Ref., 96 (1893). J. pr. [2] **56**, 364 (1897). — Baeyer, Ann. **278**, 88 (1894). — Perkin jun., Ber. **27**, 216 (1894). — Markownikow, Ber. **28**, 577 (1895); **30**, 1211, 1225 (1897). — Zelinsky, Ber. **28**, 1022 (1895); **34**, 2799 (1901). — Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **132**, 210 (1901).

den Grenzkohlenwasserstoffen der Paraffinreihe. BAEYER bereitete 1894 Cyclohexan aus Ketohexamethylen synthetisch und lehrte zuerst seine Eigenschaften genauer kennen. Untersucht wurde es weiterhin von ZELINSKY und besonders von MARKOWNIKOW[1], der es aus den Leichtölen der kaukasischen Naphta in grösserem Massstabe isolirte, und von YOUNG u. FORTEY[2], die es aus dem galizischen und amerikanischen Petroleum gewannen. Das Cyclohexan hat den Geruch eines vollständig reinen Benzins, ohne jeden scharfen an Petroleum erinnernden Nebengeruch. Salpeterschwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf dasselbe sehr schwach ein. Bei 100° ist die Wirkung sehr heftig. Rothe rauchende Salpetersäure lässt es unverändert, während eine Säure vom spec. Gewicht 1·32 beim Kochen theilweise nitrirt, hauptsächlich aber zu Adipinsäure oxydirt. Wird Cyclohexan mit Brom im Einschlussrohr mehrere Tage auf 150—200° erhitzt, so entsteht 1.2.4.5-Tetrabrombenzol. Das Cyclohexan ist aus Petroleum sehr schwer ganz rein darzustellen, am besten erhält man es aus Jodcyclohexan durch Reduction. Zur präparativen Verwendung kann man dagegen sehr gut das Rohcyclohexan aus Petroleum benutzen und es durch Ausfrieren — es schmilzt bei 6·4° — reinigen.

Leichter dem präparativen Arbeiten zugänglich und deshalb augenblicklich von grösserem Interesse sind die folgenden beiden Kohlenwasserstoffe.

Methylcyclohexan $C_7H_{14} = \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3) \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Hexahydrotoluol, Heptanaphten), von WREDEN[3] durch Reduction des Toluols zuerst erhalten, kommt ebenfalls im Petroleum vor[4] und ist von RENARD[5] aus der Harzessenz isolirt worden. Interessant ist seine Bildungsweise aus Suberylalkohol bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (vgl. S. 748). Ueber Methylcyclohexan aus Perseït vgl. S. 794. Rein dargestellt wurde es zuerst aus Methylcyclohexenon (S. 825) durch Reduction desselben zum Methylcyclohexanol, Umsetzen mit Jodwasserstoff und Reduciren des erhaltenen Jodids[6]. Auch das bei der hydrolytischen Spaltung des Pulegons leicht erhältliche Methylcylohexanon[7] (vgl. S. 813) bildet ein Ausgangsmaterial, das nach den üblichen Methoden in Methylcyclohexan übergeführt werden kann. Endlich erhält man diesen Kohlenwasserstoff bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorcyclohexan[8].

---

[1] MARKOWNIKOW, Ann. **302**, 1 (1898). Chem. Centralbl. **1899 II**, 19.
[2] YOUNG u. FORTEY, Journ. Soc. **73**, 915, 933 (1898); **75**, 873 (1899).
[3] WREDEN u. ZNATOWICZ, Ann. **187**, 161 (1877).
[4] MILKOWSKI, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **17**, 37 (1885).
[5] RENARD, Ann. ch. [6] **1**, 229 (1884).
[6] KNOEVENAGEL, Ann. **297**, 113 (1897).
[7] WALLACH, Ber. **29**, 1595 (1896). — ZELINSKY u. GENEROSOW, Ber. **29**, 729 (1896).
[8] KURSANOW, Ber. **32**, 2972 (1899).

1.3-Dimethylcyclohexan $\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\\ \dot{C}H_2CH_2\text{———}\dot{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$ (Hexahydrometaxylol), ebenfalls von Wreden[1] aus Metaxylol durch Reduction mit Jodwasserstoff erhalten, später von Renard[2] in der Harzessenz nachgewiesen, kommt auch im Petroleum[3] vor. Am besten gewinnt man es aus 1.3-Dimethylcyclohexenon (S. 825) nach dem gewöhnlichen Verfahren[4]. Es entsteht auch aus der Heptanaphtencarbonsäure des Petroleums und aus Camphersäure durch Reduction mit Jodwasserstoff[5] (vgl. S. 1027).

Beim Behandeln mit Salpetersäure geht es in Trinitrometaxylol über. Darauf hinzuweisen ist, dass die Dimethylcyclohexane in zwei cis-trans-isomeren Formen existiren können.

Citate zu Tabelle Nr. 66 auf S. 787. [1] Wreden, Ann. **187**, 153 (1877). — [2] Baeyer, Ann. **155**, 266 (1870); **278**, 88 (1894). — [3] Renard, Ann. ch. [6] **1**, 229 (1884). — [4] Milkowsky, Ber. **18 Ref.**, 187 (1885). — [5] Lossen u. Zander, Ann. **225**, 109 (1884). — [6] Beilstein u. Kurbatow, Ber. **13**, 1820 (1880). — [7] Markownikow u. Oglobin, Ber. **15**, 733 (1882). — Markownikow, J. pr. [2] **46**, 86 (1892); Ber. **25 Ref.**, 858 (1892); **28**, 577 (1895); **30**, 1211, 1225 (1897). Ann. **302**, 1 (1899). — Markownikow u. Rudewitsch, Chem. Centralbl. **1899 I**, 176. — [8] Ossipow, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 649 (1888). — [9] Konowalow, Ber. **20 Ref.**, 570 (1887); **23 Ref.**, 431 (1890). — [10] Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **132**, 566 (1901). — [11] Kursanow, Ber. **32**, 2972 (1899); Ber. **34**, 2035 (1901). — [12] Perkin u. Kipping, Ber. **23 Ref.**, 249 (1890). — [13] Tschitschibabin, Ber. **27 Ref.**, 310 (1894). — [14] Bamberger u. Williamson, Ber. **27**, 1477 (1894). — [15] Zelinsky, Ber. **28**, 781, 1022 (1895); **30**, 1532 (1897); Ber. **34**, 2802 (1901). — Zelinsky u. Reformatzky, Ber. **29**, 215 (1896). — Zelinsky u. Rudewitsch, Ber. **28**, 1341 (1895). — Zelinsky u. Generosow, Ber. **29**, 729 (1896). — Zelinsky u. Naumow, Ber. **31**, 3206 (1898). — Zelinsky u. Lepeschkin, Ann. **319**, 303 (1901). — [16] O. Aschan, Ber. **24**, 2718 (1891). — [17] Wallach, Ber. **25**, 923 (1892). — [18] Maquenne, Ann. ch. [6] **28**, 270 (1893). Bull. [3] **9**, 129 (1893). — [19] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897). — [20] Kijner, J. pr. [2] **56**, 364 (1897). — [21] Young u. Fortey, Journ. Soc. **75**, 873 (1899). — [22] Marsh u. Gardner, Journ. Soc. **69**, 81 (1896). — [23] Guerbet, Ann. ch. [7] **4**, 345 (1895).

Die **Halogensubstitutionsprodukte** der gesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen nur insofern Interesse, als sie zur Darstellung der gesättigten Kohlenwasserstoffe selbst oder der ungesättigten Kohlenwasserstoffe als Zwischenprodukte dienen.

Chlorcyclohexan[6] $C_6H_{11}Cl$ wird erhalten durch Einwirkung von trockenem Chlor ohne directes Sonnenlicht auf Rohcyclohexan aus Petroleum oder von rauchender Salzsäure auf Cyclohexanol bei 100°. Es ist eine ätzend riechende Flüssigkeit, welche durch reducirende Agentien in Cyclohexan, durch alkoholisches Kali zum grössten Theil unter Chlorwasserstoffabspaltung in Cyclohexen, zum kleineren in den Aethyläther des Cyclohexanols, $C_6H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$, verwandelt wird. **Dichlorderivate** des Cyclohexans sind in den höhersiedenden Fractionen der directen Chlorirung des Cyclohexans nachgewiesen worden; es lassen sich daraus zwei ***Dichlorcyclo-***

---

[1] Wreden, Ann. **187**, 155 (1877). [2] Renard, Ann. ch. [6] **1**, 229 (1884).
[3] Beilstein u. Kurbatow, Ber. **13**, 1820 (1880).
[4] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897).
[5] O. Aschan, Ber. **24**, 2718 (1891). — Wallach, Ber. **25**, 923 (1892).
[6] Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898). — Kursanow, Ber. **32**, 2972 (1899).

Tabelle. Nr 66.

Summarische Formel	Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht	Brechungs-Index n_D
C_6H_{12}	Hexamethylen [1.2.7.10.15.20.21]	*Cyclohexan*	C_6H_{12}	+6·4°	79—79·5° (B.) 80·8—80·9° (Z.)	0·7783(20°/4°)	1·4266 (19·5°)
C_7H_{14}	Hexahydrotoluol [1.2.3.4.5.7.10.11.15.18.19]	*Methylcyclohexan*	$C_6H_{11}\cdot CH_3$	—	101°	0·7694(20°/4°)	1·4243(19°)
C_8H_{16}	o-Hexahydroxylol [15]	*1.2-Dimethylcyclohexan*	$C_6H_{10}(CH_3)_2$	—	116—118°	0·7733(20°/4°)	—
C_8H_{16}	m-Hexahydroxylol [1.3.5.6.10.15.16.17.19.22]	*1.3-Dimethylcyclohexan*	$C_6H_{10}(CH_3)_2$	—	120° (K.) 119·5° (Z.)	0·7736(18°)(K.) 0·7688(19°)(Z.)	1·4234(22°)
C_8H_{16}	p-Hexahydroxylol [15]	*1.4-Dimethylcyclohexan*	$C_6H_{10}(CH_3)_2$	—	119·5—120° (782 mm)	0·7690(20°/4°)	1·4244(20°)
C_8H_{16}	Hexahydroäthylbenzol [10.11]	*Aethylcyclohexan*	$C_6H_{11}\cdot C_2H_5$	—	128—129°(S., S.) 132—133° (K.)	0·7772(20°/0°)	—
C_9H_{18}	Trimethylhexamethylen [19]	*1.1.3-Trimethylcyclohexan*	$C_6H_9(CH_3)_3$	—	137—138°	0·7848(15°/4°)	—
C_9H_{18}	Hexahydropseudocumol, synth. Nononaphten [10.15.23]	*1.2.4-Trimethylcyclohexan*	$C_6H_9(CH_3)_3$	—	142—144°	0·7807(18°/4°)	—
—	Nononaphten aus Naphta [7.8.9]	—	— ?	—	135—136°	0·7657(20°/0°)	—
C_9H_{18}	Hexahydromesitylen [2.9.10.23]	*1.3.5-Trimethylcyclohexan*	$C_6H_9(CH_3)_3$	—	135—138°	0·7867	—
C_9H_{18}	Hexahydrocumol [8.11.13.14]	*Propylcyclohexan*	$C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$	—	155—156° (730)	0·7865(20°/0°)	—
C_9H_{18}	Aethylmethylhexamethylen [13]	*1.2-Methyläthylcyclohexan*	$CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_2H_5$	—	150—152°	—	—
$C_{10}H_{20}$	Methylisopropylhexamethylen [19]	*1-Methyl-3-methoäthylcyclohexan*	$CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CH_3)_2$	—	167—168°	0·8033(14°)	1·4420
$C_{10}H_{20}$	Diäthylhexamethylen [15]	*1.3-Diäthylcyclohexan*	$C_6H_{10}(C_2H_5)_2$	—	169—171°	0·7957(22°/4°)	1·4388(20°)
$C_{10}H_{20}$	Dekanaphten [7]	*1.3-Dimethyl-5-äthylcyclohexan*	$(C_2H_5)C_6H_9(CH_3)_2$	—	168·5—170°	0·7929(20°)	—

hexane[1] vom Siedep. 190—192° und Siedep. 194—198° abscheiden, welche bei der Behandlung mit alkoholischem Kali verschiedene Cyclohexadiëne liefern (vgl. S. 797).

Jodcyclohexan[2] ist am leichtesten erhältlich durch einfache Umsetzung des Cyclohexanols mit rauchender Jodwasserstoffsäure und dient zur präparativen Bereitung des Cyclohexans und Cyclohexens ***1.4-Dijodcyclohexan***[3]

$$JHC\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}CHJ$$

entsteht aus Chinit (S. 802—803) durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Es existirt in einer cis- und einer trans-Form, von denen die trans-Form fest (Schmp. 144—145°), die cis-Form flüssig ist.

Hierher gehören auch die durch directe Vereinigung des Benzols mit Chlor oder Brom im Sonnenlicht entstehenden Benzolhexahalogenide. **Benzolhexachlorid** (*Hexachlorcyclohexan*) $C_6H_6Cl_6$ — schon 1825 von Faraday beobachtet — tritt in zwei Isomeren auf (Meunier), deren Existenz man analog wie diejenige der isomeren Hydromellithsäuren (vgl. S. 875—876) und Inosite (S. 806) durch verschiedene Lagerung der Chloratome zu beiden Seiten der Ringebene erklärt.

α-Benzolhexachlorid[4] schmilzt bei 157° und siedet bei 218° unter 345 mm Druck.

β-Benzolhexachlorid[5] wird von der flüchtigen α-Verbindung durch Wasserdampf getrennt und sublimirt gegen 310°; es entsteht neben der α-Verbindung beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol.

Von den beiden Verbindungen wird die β-Form schwerer durch alkoholische Kalilauge in α-Trichlorbenzol übergeführt als die α-Form. Letztere wird durch Zink in alkoholischer Lösung zu Benzol reducirt.

Benzolhexabromid[6] $C_6H_6Br_6$ entsteht analog; indessen ist hier die Existenz von Isomeren zweifelhaft.

Nitroprodukte der Hexamethylenreihe sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden, da sich das Hexamethylen und seine Homologen ganz anders wie Benzol gegenüber nitrirenden Mischungen verhält. Nach einer zuerst von Konowalow[7] ausgearbeiteten Methode gelingt es indessen verhältnissmässig leicht, Hexamethylen (wie auch die aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit offener Kette) in Nitroprodukte überzuführen. Zu diesem Zwecke erhitzt man sie mit einer verdünnten Salpetersäure im Einschlussrohr; dabei hat sich ergeben, dass die Nitrogruppe bei Gegenwart eines tertiären Wasserstoffatoms immer zuerst dieses ersetzt, z. B.:

---

[1] Markownikow, Ann. **302**, 29 (1898). — Fortey, Journ. Soc. **73**, 943 (1898).

[2] Baeyer, Ann. **278**, 107 (1894). — Markownikow, Ann. **302**, 12 (1898).

[3] Baeyer, Ber. **25**, 1037 (1892); **26**, 229 (1893). Ann. **278**, 88 (1894).

[4] Faraday, Ann. ch. [2] **30**, 274 (1825). — Mitscherlich, Pogg. **35**, 370 (1835). — Matthews, Journ. Soc. **59**, 166 (1891).

[5] Schüpphaus, Ber. **17**, 2256 (1884). — Meunier, Ann. ch. [6] **10**, 223 (1887). — Friedel, Bull. [3] **5**, 136 (1891). — Scholl u. Nörr, Ber. **33**, 723 (1900).

[6] Mitscherlich, Pogg. **35**, 374 (1835). — Meunier, Ann. ch. [6] **10**, 272 (1887). — Orndorff u. Hovells, Am. chem. Journ. **18**, 312 (1896). — Matthews, Journ. Soc. **73**, 243 (1898); **79**, 43 (1901).

[7] Konowalow, Compt. rend. **121**, 652, (1895). Ber. **26** Ref., 878 (1893); **28** Ref. 1054 (1895).

```
      CH2  R                    CH2  R
 H2C/   \C/-H              H2C/   \C/-NO2
  |      |    + HNO2  =     |      |        + H2O.
 H2C\   /CH2               H2C\   /CH2
      CH2                       CH2
```

Genauer untersucht wurde das ***Nitrocyclohexan*** (Nitrohexamethylen)[1] $C_6H_{11}\cdot NO_2$, ein Oel, welches bei 205·5—206° siedet, vom spec. Gew. 1·0616 und eigenthümlichem Geruch. Es besitzt saure Eigenschaften, wie Nitromethan und ist befähigt Salze zu bilden. Das Nitrohexamethylen liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das später zu besprechende Ketohexamethylen, mit Zinn und Salzsäure Aminocyclohexan. Der Uebergang in Ketohexamethylen erklärt sich, wenn man die „Isoform" des Nitrohexamethylens in Betracht zieht[2], zunächst Reduction derselben zum Oxim des Ketohexamethylens und dann Hydrolyse des letzteren annimmt:

```
      CH2                      CH2                    CH2
 H2C/   \C=NO·OH          H2C/   \C:N·OH         H2C/   \CO
  |      |          --->   |      |        --->   |      |   .
 H2C\   /CH2              H2C\   /CH2            H2C\   /CH2
      CH2                      CH2                    CH2
```

Andere Umwandlungen sind bisher nicht studirt worden, wie es auch nicht gelungen ist, mehrere Nitrogruppen in den Hexamethylenring einzuführen.

Sulfosäuren sind aus den Cyclohexan-Kohlenwasserstoffen nicht dargestellt worden. Derivate derselben sind indessen die Einwirkungsprodukte von Natriumbisulfit auf die ungesättigten Ketone, welche durch Anlagerung des Bisulfits an die doppelte Bindung entstehen (vgl. S. 824), z. B.:

```
      CH2                                        R
 H2C/   \C-R                      CH2—CH2—C/
  |      ||     + NaHSO3  =        |        | \SO3Na .
 H2C\   /CH                       CH2—CO——CH2
      CO
```

Amine der Hexamethylenreihe. Bildungsweisen: Das ausgiebigste Ausgangsmaterial zur Darstellung sind die Oxime, welche durch Reduction in Amine übergeführt werden können, z. B.:

```
     /CH2—CH2\                          /CH2—CH2\
 H2C          C:N·OH + 4H  =  H2C          CH·NH2 + H2O.
     \CH2—CH2/                          \CH2—CH2/
```

---

[1] Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898).

[2] Vgl. Konowalow, Chem. Centralbl. **1899 I**, 597.

Aus den $\alpha\beta$-ungesättigten Ketoximen entstehen je nach den Reductionsbedingungen gesättigte oder ungesättigte Amine. Durch starke Reductionsmittel[1], Natrium und Alkohol, wird die doppelte Bindung aufgehoben, bei der Anwendung von schwachen Reductionsmitteln, Zinkstaub, Essigsäure, kann sie bestehen bleiben. Siehe isomere Carvylamine[2] (S. 945) und Pulegonamin (S. 935).

Eine zweite Darstellungsmethode[3] beruht auf dem Verhalten der Ketone beim Erhitzen mit Ammoniumformiat; es entstehen, indem das Formiat wie ein starkes Reductionsmittel wirkt, als Zwischenprodukte die Formylderivate der betreffenden Amine, z. B.:

$$C_5H_{10}:CO + NH_4\cdot O\cdot CHO \longrightarrow C_5H_{10}:CH\cdot NH\cdot CHO,$$

welche zu den Aminen selbst verseift werden können.

Von geringerer Bedeutung ist ihre Bereitung aus den S. 788—789 besprochenen Nitrokörpern durch Reduction[4]:

$$C_6H_{11}\cdot NO_2 + 6H = C_6H_{11}\cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Die directe Hydrirung der aromatischen Amido-Verbindungen lässt sich nur bei den Amido-Carbonsäuren, z. B. der Anthranilsäure[5] und den Benzylamincarbonsäuren bewirken (vgl. S. 847).

Eigenschaften: Die Amine der Cyclohexanreihe sind meistens Oele von stark basischen Eigenschaften, welche denen der Fettreihe ähnlich sind. Sie ziehen begierig Kohlensäure aus der Luft an, unter Bildung von Carbonaten.

Mit salpetriger Säure liefern sie in der Regel verhältnissmässig beständige Nitrite, welche sich in manchen Fällen ohne Zersetzung in wässeriger Lösung erhitzen lassen. Die Zersetzung der Amine durch salpetrige Säure verläuft in zweierlei Richtung. Einerseits bilden sich die zugehörigen Alkohole, worauf eine Darstellungsmethode der letzteren begründet werden kann[4]:

$$C_6H_{11}\cdot NH_2 + HNO_2 = C_6H_{11}\cdot OH + 2N + H_2O.$$

Andererseits wird Ammoniak abgespalten, indem dabei die zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen[4]:

$$C_6H_{11}\cdot NH_2 - NH_3 = C_6H_{10}.$$

Letztere werden auch durch Destillation der salzsauren Salze oder besser — da die salzsauren Salze oft unzersetzt flüchtig sind — der Phosphate[6] der Amine unter Abspaltung von Salmiak bezw. Ammoniumphosphat gewonnen:

$$(C_6H_{11}\cdot NH_2)_3H_3PO_4 \longrightarrow 3C_6H_{10} + (NH_4)_3PO_4.$$

[1] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897).
[2] H. Goldschmidt u. Fischer, Ber. **30**, 2069 (1897).
[3] Leuckart u. Bach, Ber. **20**, 104 (1887).
[4] Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898).
[5] Einhorn u. Meyenberg, Ber. **27**, 2466 (1894).
[6] Harries, Ber. **34**, 300 (1901).

Durch das Ausbleiben der Diazoreaction unterscheiden sich diese Basen vollständig von den aromatischen Aminen.

Aminocyclohexan[1] (Amidohexamethylen, Hexahydroanilin) $C_6H_{11} \cdot NH_2$ wurde von BAEYER 1894 zuerst dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit — in wasserfreiem Zustande an der Luft rauchend — von stark basischem Geruch und siedet bei 134°. Leichter zugänglich ist das

1-Methyl-3-aminocyclohexan (Hexahydrometatoluidin)

$$H_2C\begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH(CH_3)-CH_2 \end{cases}CH \cdot NH_2,$$

welches man aus Methylcyclohexanonoxim[2] durch Reduction oder aus Methylcyclohexenon[3] mit Ammoniumformiat erhalten hat. Auch durch Erhitzen von Pulegon (vgl. S. 918ff.) mit Ammoniumformiat[4] entsteht unter Abspaltung der Propenylgruppe dieses Amido-Methylhexamethylen.

Zu bemerken ist, dass bei diesem Amin bereits cis-trans-isomere Formen auftreten können; es ist noch nicht erwiesen, dass das 1-Methyl-3-aminocyclohexan aus Methylcyclohexanonoxim und dasjenige aus Methylcyclohexenon identisch sind.

Ferner ist noch leicht zugänglich das ***1.3-Dimethyl-5-aminocyclohexan***[5] (symm. Hexahydroxylidin)

$$H_2C\begin{cases} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{cases}CH \cdot NH_2,$$

welches durch Reduction des Dimethylcyclohexenonoxims bereitet wird.

Von Interesse sind weiter die hydroaromatischen Diamine.

1.2-Diaminocyclohexan[6] (Hexahydroorthophenylendiamin)

$$H_2C\begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH \cdot NH_2 \end{cases}CH \cdot NH_2$$

entsteht aus Hexahydroanthranilsäure, welche durch directe Hydrirung der Anthranilsäure erhalten wird, durch Ueberführung in das Amid und darauffolgende Behandlung mit unterbromigsaurem Alkali:

$$C_6H_4(NH_2)(COOH) \dashrightarrow H_2C\begin{cases} CH_2 - CH \cdot NH_2 \\ CH_2 - CH \cdot COOH \end{cases}CH_2 \longrightarrow$$

$$H_2C\begin{cases} CH_2 - CH \cdot NH_2 \\ CH_2 - CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{cases}CH_2 \longrightarrow C_7H_{12}N_2O \longrightarrow H_2C\begin{cases} CH_2 - CH \cdot NH_2 \\ CH_2 - CH \cdot NH_2 \end{cases}CH_2.$$

---

[1] BAEYER, Ann. **278**, 88 (1894). — MARKOWNIKOW, Ann. **302**, 1 (1898).

[2] WALLACH, Ann. **289**, 337 (1896); **300**, 259 (1898).

[3] KNOEVENAGEL u. KLAGES, Ann. **281**, 101 (1894); **297**, 113 (1897).

[4] WALLACH, Ann. **272**, 123 (1893).

[5] KNOEVENAGEL u. KLAGES, Ann. **281**, 123 (1894); **297**, 113 (1897).

[6] EINHORN u. MEYENBERG, Ber. **27**, 2829 (1894). — EINHORN u. BULL, Ber. **29**, 964 (1896). Ann. **295**, 187 (1897).

Als Zwischenprodukt bildet sich dabei eine merkwürdige, FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz, deren Constitution vielleicht folgendermassen zu deuten ist:

$$C_7H_{12}N_2O = \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH{-}NH \\ \qquad\quad >O \\ H_2C \quad CH{-}C{=}NH \\ CH_2 \end{array};$$

d. h. sie ist ein Oxydationsprodukt der Iso-Form des Hexahydroanthranilsäureamides. Das Diaminocyclohexan erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und siedet bei 183—185° unter 720 mm Druck. Es geht ganz ähnliche Condensationsprodukte mit Diketonen ein, wie das o-Phenylendiamin selbst (vgl. S. 231), unter Bildung von Hexahydrochinoxalinderivaten.

1.3-Diaminocyclohexan[1] $H_2C\begin{array}{l} \diagup CH(NH_2){-}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}CH{\cdot}NH_2 \end{array}$ wurde aus Dihydroresorcin-Dioxim (S. 816) durch Reduction gewonnen; es ist ein Oel, welches bei 193° siedet und durch salpetrige Säure wahrscheinlich unter Bildung von Dihydrobenzol zerfällt (vgl. S. 797).

1.4-Diaminocyclohexan[2] $NH_2{\cdot}HC\begin{array}{l} \diagup CH_2{\cdot}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2{\cdot}CH_2 \diagup \end{array}CH{\cdot}NH_2$ wurde von den drei Diaminocyclohexanen zuerst dargestellt, und zwar durch Reduction des Diketohexamethylen-Dioxims.

Beim Kochen seines Nitrites mit Wasser entsteht unter Abspaltung eines Molecüls Ammoniak Δ^3-Tetrahydroanilin[3], welches aber bisher nur in Form seines Platinsalzes analysirt wurde. Das als Nebenprodukt dabei sich bildende *1-Amino-4-hydroxycyclohexan* ist ebenfalls nur in Form seines Chloroplatinates untersucht.

Durch Reduction der Oxaminooxime der Cyclohexenone (vgl. S. 822) entstehen Diamine, welche eine Amidogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden enthalten[4]:

$$CH_3{\cdot}\overset{HN\cdot OH}{C}\begin{array}{l} \diagup CH_2{-}\overset{N\cdot OH}{\overset{\|}{C}} \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup \end{array}CH_2 \longrightarrow CH_3{\cdot}\overset{NH_2}{C}\begin{array}{l} \diagup CH_2{-}\overset{NH_2}{CH} \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup \end{array}CH_2.$$

Ungesättigte Verbindungen mit einer Doppelbindung (Cyclohexen-Reihe).

Für die Bereitung der Kohlenwasserstoffe, welche eine doppelte Bindung enthalten, dienen die monohalogensubstituirten, gesättigten

[1] MERLING, Ann. **278**, 36 (1894).
[2] BAEYER u. NOYES, Ber. **22**, 2171 (1889). — BAEYER, Ann. **278**, 88 (1894).
[3] NOYES u. BALLARD, Ber. **27**, 1449 (1894).
[4] HARRIES, Ber. **34**, 300 (1901).

Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial, aus welchen man durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge oder einer tertiären aromatischen Base — z. B. Chinolin — Halogenwasserstoff abspaltet:

$$C_6H_{11}Br + KOH = C_6H_{10} + KBr + H_2O\,.$$

Auch die Behandlung der Halogensubstitutionsprodukte mit Silberoxyd führt, wie die Zersetzung der Monamine durch salpetrige Säure (vgl. S. 790) zu tetrahydrirten Kohlenwasserstoffen.

Weiter werden cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung nach der sogenannten Xanthogenmethode (Tschugaeff) erhalten[1]. Die zugehörigen gesättigten Alkohole werden mit Natrium, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in die Xanthogensäureester übergeführt, welche bei der trockenen Destillation aus dem Oelbad nach folgender Gleichung zerfallen:

$$C_nH_{2n-1}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3 = C_nH_{2n-2} + CSO + CH_3\cdot SH\,.$$

Obgleich diese Methode bisher nur bei den Terpenkörpern angewandt wurde, ist es nicht zweifelhaft, dass sie auch für die einfachen cyclischen Kohlenwasserstoffen benutzt werden kann.

Auch durch Kaliumbisulfat, Phosphorsäureanhydrid[2] oder wasserfreie Oxalsäure wird diese Wasserabspaltung aus den Alkoholen bewirkt[3].

Schliesslich kann man zweckmässig die Phosphate der Monamine trocken destilliren, wobei Ammoniumphosphat sich abspaltet und der ungesättigte Kohlenwasserstoff entsteht[4] (vgl. S. 790).

Ein synthetisches Verfahren, welches den Aufbau von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen aus kohlenstoffärmeren Verbindungen gestattet, ist neuerdings von Wallach[5] ausgearbeitet worden. In der aliphatischen Reihe schon bekannt (vgl. S. 757), beruht es auf der Einwirkung von Bromfettsäureestern auf die Ketone bei Gegenwart von Zink. Aus den zunächst entstandenen cyclischen Alkoholsäureestern lassen sich durch Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe gewinnen:

```
CH3·CH—CH2—CO
    |       |     + Br·CH2·CO2R + Zn   ————→
    CH2—CH2—CH2

                 OH
CH3·CH—CH2—C<                        CH3·CH—CH2—C·CH3
   |        |  CH2·CO2R   ——→           |       ‖
   CH2—CH2—CH2                          CH2—CH2—CH       .
```

Ueber die physikalischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe vgl. die Tabelle 67 auf S. 801.

Cyclohexen, **Tetrahydrobenzol**[6] (Naphtylen)

```
              CH2—CH2
$C_6H_{10}$ = H2C<           >CH
              CH2—CH
```
wurde zuerst von Baeyer aus Ketohexa-

---

[1] Ber. **32**, 3333 (1898).

[2] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897).

[3] Zelinsky u. Zelikow, Ber. **34**, 3249 (1901).

[4] Harries, Ber. **34**, 300 (1901).

[5] Wallach, Ann. **314**, 147 (1901).

[6] Baeyer, Ann. **278**, 88 (1894). Ber. **25**, 1037, 1840 (1892); **26**, 229 (1893). — Markownikow, Ann. **302**, 1 (1899). — Fortey, Journ. Soc. **73**, 938 (1898).

methylen synthetisch bereitet (vgl. S. 742). Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, ziemlich starkem Geruch, der auch allen seinen Homologen eigen ist. Ein Tropfen des Kohlenwasserstoffes giebt, in 5 ccm Alkohol gelöst, bei vorsichtigem Zusatz eines gleichen Volumens Schwefelsäure eine charakteristische gelbe Färbung. Durch Behandlung mit Salpetersäure erhält man neben wenig Adipinsäure hauptsächlich Produkte einer tiefergehenden Zersetzung. Permanganat wird sofort entfärbt, Chlor und Brom addiren sich unter Bildung von Dichlor- und Dibrom-Cyclohexan. Unterchlorige Säure liefert *2-Chlorcyclohexanol (1)*

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH) \end{array}$$

. Besonders zu erwähnen sind noch die Verbindungen des Tetrahydrobenzols mit der salpetrigen Säure und der Salpetersäure, durch welche seine Beziehungen zu den Terpen-Kohlenwasserstoffen hervortreten. Mit Natriumnitrit und Eisessig bildet es ein Nitrosit $C_6H_{10}N_2O_3$ vom Zersetzungspunkt 150°; mit Salpetersäure, Isoamylnitrit und Eisessig entsteht ein Nitrosat $C_6H_{10}N_2O_4$, welches bei 150° unter Zerfall schmilzt (vgl. Bd. I, S. 873 und Bd. II, Th. I, S 882).

Beim *Methylcyclohexen* sind bereits drei Structurisomere möglich:

[Structural formulas of three methylcyclohexenes: (1) ring C(CH₃)=CH, with H₂C, H₂C, CH₂, CH₂; (2) CH(CH₃), H₂C, CH=CH, H₂C, CH₂; (3) CH(CH₃), H₂C, CH₂, H₂C, CH=CH.]

Sie beanspruchen in dieser Gruppe am meisten Interesse, weil sie aus dem Methylcyclohexanon sehr leicht erhältlich sind, welches man in beliebigen Mengen aus dem billigen Pulegon (vgl. S. 813 u. 920) durch hydrolytische Spaltung gewinnen kann[1]. Genauer untersucht wurde ein Tetrahydrotoluol[2] von Knoevenagel, der es aus Methylcyclohexenon durch Reduction zum Methylcyclohexanol und Wasserabspaltung aus letzterem bereitete.

Die bisher dargestellten Methylcyclohexene sind wohl vorläufig als Gemische von mindestens zwei Körpern der oben gegebenen Formeln anzusehen.

Sehr merkwürdig ist die Bildungsweise eines cyclischen Kohlenwasserstoffes (Heptins) aus dem siebenwerthigen Zuckeralkohol Perseït bei der Reduction mit Jodwasserstoff[3] (vgl. Bd. I, S. 611). Da derselbe durch conc. Schwefelsäure in Methylcyclohexan (S. 785) überführbar ist, besitzt er vielleicht die Formel eines *Methylcyclohexens (1)*, und seine Entstehung ist dann folgendermassen zu erklären:

---

[1] Wallach, Ann. **289**, 337 (1896).

[2] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897). — Kondakow u. Schindelmeiser, J. pr. [2] **61**, 477 (1900). — Markownikow u. Tscherdynzew, Chem. Centralbl. **1900** II, 630. — Zelinsky u. Zelikow, Ber. **34**, 3249 (1901).

[3] Maquenne, Ann. ch. [6] **28**, 270 (1893).

$CH_2 \cdot OH$ / $CH\,OH$ / $OH \cdot HC$ / $OH\,CH_2$ / $OH \cdot HC$ / $CH \cdot OH$ / $CH \cdot OH$ ⟶ CH_3 / C / H_2C / CH / H_2C / CH_2 / CH_2 .

Perseït — Tetrahydrotoluol

Ausser den drei oben formulirten Methylcyclohexenen ist indessen noch ein vierter, structurisomerer Kohlenwasserstoff C_7H_{12} der Cyclohexan-Reihe möglich, nämlich das *Methylencyclohexan:*

CH_2 ⠀:⠀ C / H_2C / CH_2 / H_2C / CH_2 / CH_2 ,

welches die Doppelbindung ausserhalb des Ringes enthält. Dieser Kohlenwasserstoff[1] ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Seine genauere Charakterisirung würde indess von erheblicher Wichtigkeit sein, da in ihm das denkbar einfachste Cyclohexan-Derivat mit einer „semicyclischen" Doppelbindung — d. h. einer solchen, die von einem Ringkohlenstoffatom zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette geht, — vorliegen würde, derartig gelegene Doppelbindungen sich aber in den Molecülen der natürlichen Terpen-Körper mehrfach finden.

Zu erwähnen sind ferner noch das leicht zugängliche **Tetrahydrometaxylol**[2] $CH_3 \cdot CH \begin{cases} CH_2 — CH \\ CH_2 — CH(CH_3) \end{cases} CH$ (?) aus 1.3-Dimethylcyclohexenon(5); dann das **Cyclogeraniolen**[3] — aus dem Geraniolen, das aus Geraniumsäure (S. 756) durch Kohlensäure-Abspaltung bei der Destillation entsteht, durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure hervorgehend und nach den Ergebnissen der Oxydation ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen darstellend (vgl. S. 854 die analogen Verhältnisse bei den Cyclogeraniumsäuren) — und endlich das *Trimethylcyclohexen*[2] aus Isophoron, von dem noch nicht feststeht, ob es mit dem α-Cyclogeraniolen identisch ist oder nicht:

$(CH_3)_2C \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \end{cases} CH$ und $(CH_3)_2C \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH = C \cdot CH_3 \end{cases} CH_2$ — $(CH_3)_2C \begin{cases} CH_2 - CH \\ CH_2 - CH \cdot CH_3 \end{cases} CH$

α-Cyclogeraniolen — β-Cyclogeraniolen — Trimethylcyclohexen (?) aus Isophoron

[1] Vgl. Einhorn, Ann. **300**, 161, 178 (1898).

[2] Knoevenagel, Ann. **281**, 25 (1894); **297**, 113 (1897). — v. Braun, Ann. **314**, 173 (1901).

[3] Tiemann u. Semmler, Ber. **26**, 2727 (1893). — Baeyer u. Villiger, Ber. **32**, 2429 (1899). — Tiemann u. Schmidt, Ber. **33**, 3710 (1900).

Die Cyclogeraniolene sind besonders wegen ihren Beziehungen zum Jonon und Iron (S. 760 u. 826 ff.) beachtenswerth. Schliesslich möge noch des **Tetrahydrometacymols**[1] (Δ^4(?)-*m-Menthen*) gedacht werden, eines Kohlenwasserstoffs, der mit den Menthenen, welche aus den natürlichen Ketoterpenen gewonnen sind, isomer ist und ganz ähnliche Eigenschaften besitzt (vgl. S. 936—938):

$$CH_3\cdot CH\begin{cases}CH_2-CH \\ \quad\quad\quad\; \rangle CH \\ CH_2-CH\cdot CH(CH_3)_2\end{cases}\ (?)\,.$$

Er wurde aus 1-Methyl-3-isopropylcyclohexenon (5) dargestellt.

Bei diesen Verbindungen ist ausser der Möglichkeit der Isomerie durch verschiedene Stellung der doppelten Bindung auch noch die Existenz von cis-trans-isomeren Formen zu berücksichtigen.

Halogenderivate der Cyclohexene sind wenig bekannt. **Tetrahydromonochlortoluol**[2] wird aus Methylcyclohexanon bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ohne Kühlung erhalten:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot CH:CCl \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CCl \\ | \qquad\qquad \| \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\end{matrix}\,.$$

Es siedet unter 29 mm Druck bei 76—79°; $D^{18} = 1{\cdot}021$.

Ungesättigte Verbindungen mit zwei Doppelbindungen (Cyclohexadiën-Reihe).

Die Darstellungsweisen dieser Verbindungen schliessen sich den auf S. 792—793 erwähnten Methoden an.

Entweder werden die Dihalogenderivate der Kohlenwasserstoffe mit Alkali oder Chinolin behandelt:

$$C_nH_{2n-2}Br_2 = C_nH_{2n-4} + 2HBr\,,$$

oder die Phosphate der Diamine trocken destillirt[3]:

$$C_nH_{2n-2}(NH_2)_2 = C_nH_{2n-4} + 2NH_3\,.$$

Letztere Methode besitzt den Vorzug, dass die Kohlenwasserstoffe leicht halogen- und sauerstoff-frei erhalten werden, ist aber nicht überall anwendbar.

Hervorzuheben ist die Eigenschaft der Cyclohexadiëne, sich leicht zu polymerisiren oder zu verharzen.

Cyclohexadiëne (Dihydrobenzole, Hexaterpene) C_6H_8 lassen sich nach der Theorie zwei voraussehen:

$$\begin{matrix} & CH & \\ HC\!\!\!\!& & CH_2 \\ H_2C & & CH \\ & CH & \end{matrix} \quad\text{und}\quad \begin{matrix} & CH & \\ H_2C & & CH \\ H_2C & & CH \\ & CH & \end{matrix}\,,$$

[1] Knoevenagel, Ann. **297**, 173, 188 (1897). [2] Klages, Ber. **32**, 2564 (1899).
[3] Harries, Ber. **34**, 300 (1901). — Harries u. Antoni, unveröffentlichte Beobachtung.

welche durch die Stellung der doppelten Bindung von einander unterschieden sind. Die Tetrahydro- und Dihydro-Benzole besitzen jetzt allgemeineres Interesse, seitdem man erfahren hat[1], dass sie sich im Steinkohlentheer nachweisen lassen. BAEYER[2] hat das Cyclohexadiën zuerst wahrscheinlich als ein Gemisch von zwei Isomeren durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem 1.4-Dibromhexamethylen erhalten. MARKOWNIKOW[3] zeigte, dass man zwei verschiedene Cyclohexadiëne gewinnen kann, je nachdem man von den beiden durch Chlorirung des Cyclohexans darstellbaren Dichlorcyclohexanen (vgl. S. 786, 788) ausgeht:

CHCl, H_2C, CH_2, H_2C, CHCl, CH_2 → CH, H_2C, CH, H_2C, CH, CH und CHCl, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CHCl → CH, HC, CH_2, H_2C, CH, CH.

Hierbei wird die Annahme gemacht, dass 1.4-Dichlorcyclohexan höher siedet als die 1.3-Dichlorverbindung. Nach dieser Methode werden aber stets Gemische der beiden Kohlenwasserstoffe erhalten.

Durch Destillation des Phosphates des 1.3-Diaminocyclohexans gewinnt man einen ziemlich reinen Kohlenwasserstoff, dessen Eigenschaften sich mit den von MARKOWNIKOW für sein Cyclohexadiën (1.3) beobachteten decken[4]:

H, NH_2, C, H_2C, CH_2, H_2C, $CH \cdot NH_2$, CH_2 → CH, H_2C, CH, H_2C, CH, CH.

Dieses Dihydrobenzol aus 1.3-Diaminocyclohexan liefert bei der Oxydation Bernsteinsäure und Oxalsäure, wodurch seine Constitution als *Cyclohexadiën (1.3)* bewiesen:

CH, H_2C, CH, H_2C, CH, CH → COOH, H_2C, COOH, H_2C, COOH, COOH

und MARKOWNIKOW's Vermuthung mithin bestätigt wird. Da das Dihydrobenzol aus 1.4-Diaminocyclohexan von demjenigen aus 1.3-Diaminocyclohexan verschieden ist, wird ihm aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel eines *Cyclohexadiëns (1.4)* zukommen.

---

[1] KRAEMER u. SPILKER; s. MUSPRATT's Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von BUNTE, Bd. VIII, S. 75 (Braunschweig, 1900).

[2] BAEYER, Ann. **278**, 88 (1894). — FORTEY, Journ. Soc. **73**, 933 (1898).

[3] MARKOWNIKOW, Ann. **302**, 1 (1899).

[4] HARRIES u. ANTONI, unveröffentlichte Beobachtung.

$\Delta^{1.3}$-**Dihydrobenzol** oder *Cyclohexadiën (1.3)* — aus der Dichlorcyclohexan-Fraction vom Siedep. 190—192° — besitzt einen scharfen an Allylen erinnernden Geruch, zieht mit grosser Begierde die Feuchtigkeit der Luft an, absorbirt Sauerstoff und liefert mit Brom ein krystallinisches Tetrabromid, welches bei 184° schmilzt. Ein Tropfen der Verbindung giebt mit Alkohol-Schwefelsäure eine intensive himbeerrothe oder blaurothe Färbung. Durch diese charakteristische Reaction zeigt der Kohlenwasserstoff seine nahe Verwandtschaft mit denjenigen natürlichen Terpenen $C_{10}H_{16}$, welche ebenfalls zwei doppelte Bindungen enthalten. Er polymerisirt sich nach mehrwöchentlichem Stehen.

$\Delta^{1.4}$-**Dihydrobenzol** oder *Cyclohexadiën (1.4)* ist aus dem Dichlorcyclohexan vom Siedep. 196—198° erhalten worden. Es ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich, liefert aber mit Brom ein öliges Tetrabromid. Mit Alkohol-Schwefelsäure erhält man eine tief blauviolette Färbung. Es ist unbeständiger als das $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzol.

Von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung des *Methylcyclohexadiëns* sieht die Theorie 7 Isomere voraus:

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_2

$\Delta^{1.3}$ $\Delta^{1.4}$ $\Delta^{1.5}$ $\Delta^{2.4}$ $\Delta^{2.5}$ $\Delta^{2.1(7)}$ $\Delta^{3.1(7)}$

Von denselben ist indessen nur einer — das $\Delta^{1.3}$-Dihydrotoluol (s. u.) — sicher bekannt. BAEYER[1] erhitzte Toluol mit Jodphosphonium im Rohr auf 350°. Der hierbei entstandene Kohlenwasserstoff besass die Formel eines Dihydrotoluols C_7H_{10}; es ist aber nicht erwiesen, ob in ihm wirklich ein Körper dieser Reihe vorlag.

$\Delta^{1.3}$-**Dihydrotoluol**[2] oder *1-Methylcyclohexadiën (1.3)* wurde durch Destillation des Phosphates des Diamidohexahydrotoluols erhalten. Bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat liefert es das 1-Methylcyclohexanon(3)-diol(1.2) (vgl. S. 815), bei energischerer Bernsteinsäure und Oxalsäure, woraus seine Constitution hervorgeht:

$CH_3\cdot C\cdot NH_2$, H_2C, CH_2, H_2C, $CH\cdot NH_2$, CH_2 → $C\cdot CH_3$, H_2C, CH, H_2C, CH, CH → $CH_3\cdot C\cdot OH$, H_2C, $CH\cdot OH$, H_2C, CO, CH_2 → HO_2C, CO_2H, CO_2H, CH_2, CO_2H, CH_2

Der Kohlenwasserstoff riecht scharf allenartig und färbt sich mit

[1] BAEYER, Ann. 155, 271 (1870).
[2] HARRIES u. ATKINSON, Ber. 34, 300 (1901). — HARRIES, Ber. 35, 466 (1902).

concentrirter alkoholischer Schwefelsäure tief himbeerroth. Er ist beständiger als die Dihydrobenzole, liefert aber keinerlei krystallisirende Derivate, da er in Berührung mit Säuren leicht verharzt.

m-Dihydroxylol [1] (*1.3-Dimethylcyclohexadiën*)

```
           CH
  CH3·C //    \ CH2
      |         |
     HC         CH2
       \\      /
         C·CH3
```

entsteht durch Erhitzen von Methylheptenon mit Zinkchlorid oder beim Schütteln mit 75 $^0/_0$iger Schwefelsäure (vgl. die allgemeinen Darstellungsmethoden S. 746).

Die im Folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe sind sehr interessant, aber so wenig untersucht, dass sogar bezüglich ihrer Einheitlichkeit noch Ungewissheit herrscht.

o-Dihydroxylol (Cantharen) $C_6H_6(CH_3)_2$ entsteht nach Piccard [2] bei der Destillation des cantharsauren Calciums, eines Umwandlungsproduktes des Cantharidins.

p-Dihydroxylol [3] wurde bei der Succinylobernsteinsäureester-Synthese erhalten. Die folgenden Formeln zeigen, wie man sich die Entstehung dieser Verbindung möglicherweise denken kann:

```
        CO                        CO                       CO
      /    \ COOC2H5            /    \ COOC2H5           /    \
   H2C      CNa              CH2      C·CH3           H2C      CH·CH3
    |        |      -->       |        |       -->     |        |        -->
   NaC      CH2          CH3·C        CH2         CH3·HC       CH2
    / \    /                 / \     /                  \     /
   /    CO                  /    CO                       CO
  COOC2H5                  COOC2H5

     OH·CH                    Br·CH                      CH
    /     \                  /     \                   //   \
  H2C      CH·CH3          H2C      CH·CH3          H2C      C·CH3
   |        |       -->     |        |       -->     |        |      .
 CH3·HC    CH2          CH3·HC     CH2          CH3·C      CH2
    \     /                 \     /                  \\     /
     CH·OH                   CH·Br                     CH
```

Ferner wurde durch successive Behandlung des Natriumsuccinylobernsteinsäureesters mit Isopropyljodid und Methyljodid der Methylisopropyl-Succinylobernsteinsäureester bereitet, der bei gleicher Behandlung wie in den obigen Formeln angedeutet das erste synthetische Terpen, das

---

[1] Wallach, Ann. **258**, 319 (1890). Ber. **24**, 1573 (1891). — Tiemann u. Semmler, Ber. **28**, 2136 (1895). — Verley, Bull. [3] **17**, 180 (1897). — Harries u. Atkinson, Ber. **35**, 466 (1902).

[2] Piccard, Ber. **25**, 2453 (1892). — Meyer, Monatsh. **18**, 393 (1897).

[3] Baeyer, Ber. **25**, 2122 (1892).

p-Dihydrocymol[1] (*$\Delta^{1.4}$-Menthadiën*) $CH_3 \cdot C \begin{matrix} CH-CH_2 \\ CH_2-CH \end{matrix} C \cdot CH(CH_3)_2$ — einen leicht verharzenden Kohlenwasserstoff von schwach terpenartigem Geruch — lieferte (vgl. S. 744 u. 947).

Ueber die physikalischen Eigenschaften der Cyclohexadiën-Kohlenwasserstoffe vgl. die Tabelle Nr. 67 auf S. 801.

Citate zu der Tabelle Nr. 67: [1] Wreden, Ann. **163**, 336 (1872); **187**, 171 (1877). — [2] Piccard, Ber. **11**, 2122 (1878); **12**, 578 (1879); **19**, 1406 (1886). — [3] Ballo, Ann. **197**, 322 (1878). — [4] Renard, Ann. ch. [6] **1**, 231 (1884). — [5] Wallach, Ann. **258**, 326 (1890); **289**, 337 (1896). Ber. **24**, 1573 (1891). — [6] Baeyer, Ann. **278**, 88 (1894). Ber. **25**, 1840, 2122 (1892); **26**, 229, 232 (1893). — [7] Tiemann u. Semmler, Ber. **26**, 2727 (1893); **28**, 2136 (1895). — [8] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897). — [9] Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898). — [10] Harries u. Atkinson, Ber. **34**. 300 (1901). — Harries u. Antoni, unveröffentlichte Beobachtung. — [11] Verley, Bull. [3] **17**, 180 (1897). — [12] Fortey, Journ. Soc. **73**, 933 (1898). — [13] Maquenne, Ann. ch. [6] **28**, 270 (1893). — [14] Brühl, J. pr. [2] **49**, 240 (1894). — [15] Stohmann, J. pr. [2] **48**, 450 (1893) — [16] Hartley u. Dobbie, Journ. Soc. **77**, 846 (1900). — [17] v. Braun, Ann. **314**, 173 (1901).

Chlorderivate des $\Delta^{1.3}$-Cyclohexadiëns[2] entstehen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Cyclohexenone:

$$\begin{matrix} & CH & \\ R\cdot C & & CO \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH\cdot R & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH & \\ R\cdot C & & CCl_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH\cdot R & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH & \\ R\cdot C & & CCl \\ H_2C & & CH \\ & CH\cdot R & \end{matrix}.$$

*$\Delta^{1.3}$***-Dihydromonochlortoluol,** *1-Methyl-3-chlorcyclohexadiën (1.3)*

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C = CH - CCl \\ | \qquad\qquad \| \\ CH_2 - CH_2 - CH \end{matrix}$$

ist eine dünnflüssige, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 78—80° unter 25 mm Druck unzersetzt siedet. Durch 95%ige Schwefelsäure wird es unter Wasseraufnahme und stürmischer Entwickelung von Salzsäure in Methylcyclohexenon zurückverwandelt. Mit Brom liefert das Dihydrochlortoluol ein unbeständiges Dibromid, welches unter Abgabe von Bromwasserstoff in m-Chlortoluol zerfällt.

II. Alkohole.

Cyclohexanol[3] $C_6H_{11}\cdot OH$ (Naphtenol, Hexahydrophenol) wird durch Reduction aus Ketohexamethylen mittelst Natrium und Alkohol oder aber durch Zersetzung des Amidohexamethylens mittelst salpetriger Säure erhalten.

---

[1] Baeyer, Ber. **26**, 232 (1893).

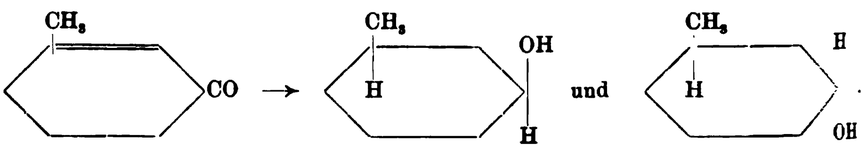
[2] Klages u. Knoevenagel, Ber. **27**, 3019 (1894).

[3] Baeyer, Ber. **26**, 231 (1893). Ann. **278**, 88 (1894). — Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898).

Summarische Formel	Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht	Brechungscoefficient für Na-Licht
C_6H_{10}	Tetrahydrobenzol [6.9.12.14.15.16]	*Cyclohexen*	CH_2-CH_2-CH $CH_2-CH_2=CH$	flüssig	83—84° (corr.)	0·7995 (20°)	1·44507 (22·1°) (Br.)
C_7H_{12}	Tetrahydrotoluol [4.5.8.9.13]	*1-Methylcyclohexen*	$C_6H_9(CH_3)$	—	105—106° (K.) 103—105° (W.)	0·8048 (20·8°) 0·806 (20°) (W.)	1·4454 (20·8°) 1·4445 (20°) (W.)
C_8H_{14}	Tetrahydro-m-xylol [1.3.8]	*1.3-Dimethylcyclohexen*	$C_6H_8(CH_3)_2$	—	124—125°	0·8005 (18°)	1·4430 (18°)
C_9H_{16}	Cyclogeraniolen [7.8]	*1.1.3-Trimethylcyclohexen*	$C_6H_7(CH_3)_3$	—	139—141° (K.) (720 mm) 138—140° (T., S.)	0·7981 (26°/4°) 0·7978 (T., S.)	1·4453 (20°) 1·4434 (T., S.)
$C_{10}H_{18}$	Tetrahydro-m-cymol [8.17]	*1-Methyl-3-methoäthylcyclohexen*	$CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH(CH_3)_2$	—	169—170°	0·8197 (16°)	1·4561 (16°)
C_6H_8	$\Delta^{1.4}$-Dihydrobenzol [6.9.10.12.14.15]	*Cyclohexadiën (1.4)*	$CH-CH_2-CH$ $CH-CH_2-CH$ (doppelt gebunden)	—	83—86° (M.) 81·5° (corr.) (H., A.)	0·8463 (20°) 0·8357 (25°/25°) (H., A.)	1·46806 (25°) (H., A.) 1·47296 (21·2°) (Br.)
C_6H_8	$\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzol [6.9.10.12.14.15]	*Cyclohexadiën (1.3)*	$CH_2-CH=CH$ $CH_2-CH=CH$	—	83—86° (M.) 81·5° (corr.) (H., A.)	0·8531 (20°) (M.) 0·8503 (19°/19°) (H., A)	
C_7H_{10}	$\Delta^{1.3}$-Dihydrotoluol [10]	*1-Methylcyclohexadiën (1.3)*	$CH_2-CH_2-C-CH_3$ $CH=CH-CH$	—	111—111·5° (corr.)	0·8478 (18°)	1·47887 (18°)
C_8H_{12}	Cantharen, Dihydro-o-xylol [2]	*1.2-Dimethylcyclohexadiën*	$C_6H_6(CH_3)_2$ (?)	—	134—135°	—	—
C_8H_{12}	Dihydro-m-xylol [5.7.11]	*1.3-Dimethylcyclohexadiën*	$CH_3 \cdot C=CH-C \cdot CH_3$ CH_2-CH_2-CH (?)	—	131° (V.) 132—134° (W.)	0·838 (10°)	1·4675 (20°) (W.)
C_8H_{12}	Dihydro-p-xylol [6]	*1.4-Dimethylcyclohexadiën*	$CH_3 \cdot C=CH-CH_2$ $CH_2-CH=C \cdot CH_3$ (?)	—	133—134° (720 mm)	—	—
$C_{10}H_{16}$	Dihydrodiäthylbenzol [6]	*1.4-Diäthylcyclohexadiën*	$C_2H_5 \cdot C=CH-CH_2$ $CH_2-CH=C \cdot C_2H_5$ (?)	—	180—185°	—	—
$C_{10}H_{16}$	Dihydro-p-cymol [6]	*1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexadiën (1.4.), $\Delta^{1.4}$-Menthadiën* (?)	$CH_3 \cdot C-CH_2-CH$ $HC-CH_2-C \cdot CH(CH_3)_2$ (?)	—	174° (feucht)	—	—

In reinem Zustand erstarrt der Alkohol zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 16—17°. Der Geruch ist campherartig, etwas schimmlig und erinnert an den des Trimethylcarbinols. Natrium löst sich beim Erwärmen unter Bildung des Alkoholats auf. Salpetersäure oxydirt zu Adipinsäure, Chromsäure zu Ketohexamethylen.

Zugänglicher für die präparative Verarbeitung sind die Homologen, welche in cis- und trans-Isomeren auftreten. Durch Reduction der entsprechenden $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone (S. 825) mit Natrium und Alkohol erhält man nach Knoevenagel zunächst hauptsächlich die trans-Formen, durch Behandlung dieser letzteren mit Eisessig, Jodwasserstoff und Zinkstaub ein Gemenge von cis- und trans-Isomeren, in dem die cis-Verbindungen überwiegen[1]:



Trans- und cis-1-Methylcyclohexanol (3)[1] wurden so aus Methylcyclohexenon in inactiver Form gewonnen; eine optisch-active Modification entsteht aus d-Methylcyclohexanon[2], welches der hydrolytischen Spaltung des Pulegons entstammt.

Ueber homologe Hexamethylenalkohole vgl. die Tabelle Nr. 68 auf S. 804—805.

Citate zu der Tabelle Nr. 68 auf S. 804 und 805: [1] Kipping u. Perkin, Journ. Soc. **57**, 21 (1890). — [2] Baeyer, Ann. **278**, 88 (1894). — [3] Zelinsky u. Rudewitsch, Ber. **28**, 1342 (1895). — Zelinsky u. Reformatzky, Ber. **28**, 2943 (1895). — Zelinsky, Ber. **28**, 781 (1895); **30**, 390, 1534 (1897). — Zelinsky u. Generosow, Ber. **29**, 729 (1896). — [4] Knoevenagel, Ann. **289**, 143, 146 (1896); **297**, 150, 160, 169, 182, 194, 196 (1897). — [5] Wallach, Ann. **289**, 342 (1896). — [6] Kerp, Ann. **290**, 139 (1896). — [7] Markownikow, Ann. **302**, 20 (1898).

Zweiwerthige Alkohole oder Cyclohexylenglykole sind ebenfalls bekannt. Das ***Cyclohexandiol(1.2)***[3] $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH) \\ \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH) \end{matrix}$ entsteht durch Behandlung von Cyclohexen (S. 793—794) mit verdünnter Permanganatlösung; es schmilzt bei 99—100°. ***Cyclohexandiol(1.4)***, **Chinit**[4] $HO\cdot HC\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}CH\cdot OH$ wird aus p-Diketohexamethylen durch vorsichtige Reduction mittelst Natriumamalgams unter Einleiten von Kohlensäure als Gemisch von cis-trans-isomeren Formen gewonnen.

[1] Knoevenagel, Ann. **289**, 141 (1896); **297**, 150 (1897). — Zelinsky, Ber. **30**, 1534 (1897).
[2] Wallach, Ann. **289**, 342 (1896). [3] Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898).
[4] Baeyer, Ber. **25**, 1037 (1892). Ann. **278**, 88 (1894).

Dieselben können durch Ueberführung in die schön krystallisirenden Diacetylprodukte (trans-Verbindung Schmelzp. 102—103°, cis-Verbindung Schmelzp. 34—36°) und Verseifung der letzteren rein dargestellt werden. Der trans-Chinit schmilzt bei 139°, der cis-Chinit bei 100—102°. Der Name Chinit wurde diesem Körper beigelegt, einerseits wegen seiner Beziehung zum Chinon, andererseits zu dem hydroaromatischen Zuckeralkohol Inosit (s. u.). Bei Behandlung mit Schwefelsäure wird aus Chinit Phenylcyclohexan[1] gebildet.

Die homologen Chinite treten ebenfalls in cis- und trans-Isomeren auf.

Von den hydroxylreicheren Alkoholen besitzt das symmetrische Trioxyhexamethylen, *Cyclohexantriol* (*1.3.5*), der sogenannte **Phloroglucit**[2] $\begin{matrix} CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ \dot{C}H(OH)\cdot CH_2\cdot \dot{C}H(OH) \end{matrix}$ besonderes Interesse. Er ist von von W. Wislicenus aus Phloroglucin durch Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger, neutral gehaltener Lösung gewonnen, schmilzt bei 115° unter Verlust des Krystallwassers, erstarrt dann, um bei 184° bis 185° wieder zu schmelzen, sublimirt in Nadeln und siedet gegen 300°.

An diese künstlich bereiteten Verbindungen mit ein, zwei und drei OH-Gruppen schliessen sich ein fünfwerthiger und ein sechswertiger Alkohol:

$$\begin{matrix} & CH(OH) & \\ (HO)HC & & CH(OH) \\ (HO)HC & & CH(OH) \\ & CH_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH(OH) & \\ (HO)HC & & CH(OH) \\ (HO)HC & & CH(OH) \\ & CH(OH) & \end{matrix}$$

Quercit (Eichelzucker) Inosit (Muskelzucker)

an, welche als Bestandtheile einer Reihe pflanzlicher und thierischer Produkte physiologische Bedeutung besitzen.

Sie stehen in naher Beziehung zu den um zwei Wasserstoffatomen reicheren, den Methylpentosen und Hexosen entsprechenden Alkoholen — Rhamnit, Sorbit etc. —, deren cyclische Analoga sie sind.

Ihre Isolirung aus den Rohstoffen ist umständlich und kann hier nicht näher berührt werden (vgl. Specialliterattur)[3]. Man benutzt ihre Eigenschaft, von Bierhefe nicht vergohren zu werden, um sie von begleitenden Glykosen zu befreien.

Der Quercit wurde von Braconnot[4] 1849 in den Eicheln, der i-Inosit von Scherer[5] 1850 im Muskelfleisch entdeckt. Das Verdienst,

[1] Willstätter u. Lessing, Ber. **34**, 506 (1901).
[2] W. Wislicenus, Ber. **27**, 357 (1894).
[3] Ed. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten, Braunschweig 1895, S. 570 ff.
[4] Braconnot, Ann. ch. [3] **27**, 392 (1849).
[5] Scherer, Ann. **73**, 322 (1850).

Tabelle Nr. 68.

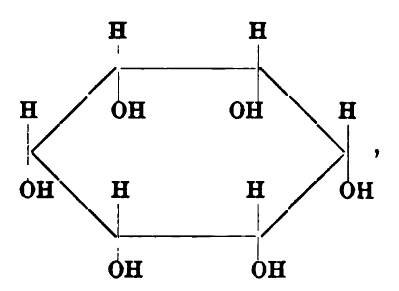
Summarische Formel	Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gew.	Brechungsindex Na-Licht
$C_6H_{12}O$	Hexahydrophenol [2.3.7]	*Cyclohexanol*	$CH_2—CH_2—CH(OH)$ $CH_2—CH_2—CH_2$	16—17°	160·5° (758 mm)	0·9440 (20°/4°) (Z.)	—
$C_7H_{14}O$	Hexahydro-m-Kresol [3.4.5]	*trans-1-Methylcyclohexanol* (3)	$(CH_3)CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	—	174—175°	0·9228 (16·5°)	1·45895
—	— [4]	*cis-* (?) —	—	—	174—175°	0·91905 (16°)	1·4579
$C_7H_{14}O$	Hexahydro-o-Kresol [3]	*1-Methylcyclohexanol* (2)	$CH_2—CH_2—CH(OH)$ $CH_2—CH_2—CH(CH_3)$	—	168—169°	0·9225 (17°)	—
$C_8H_{16}O$	Hexahydro-v, m-xylenol [3]	*1.3-Dimethylcyclohexanol* (2)	$(CH_3)CH \cdot CH(OH)CH(CH_3)$ $CH_2—CH_2—CH_2$	—	174·5° (755 mm)	—	—
$C_8H_{16}O$	Hexahydro-s-xylenol [4]	*trans-1.3-Dimethylcyclohexanol* (5)	$(CH_3)CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)$ $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$	—	187—187·5°	0·9019 (16·5°)	1·45739
—	— [4]	*cis-* (?) —	—	—	187—187·5° (corr.)	0·9109 (21/4°)	1·4540

Formel	Name	Rationeller Name	Konstitution	Schmp.	Sdp.	Spez. Gew.	n_D
		thylcyclohexanol (5)	$CH(OH)-CH_2-C(CH_3)_2$		196° (760 mm) (corr.)		
—	—[4]	*cis-* —	—	—	92° (12 mm) 202—204° (760 mm)	0·8906 (40°)	1·4550
$C_{10}H_{20}O$	Hexahydro-Diäthyl-phenol[8] . . .	*1.3-Diäthylcyclo-hexanol* (2) . . *α-Form* —	$CH_2-CH(C_2H_5)-CH(OH)$ / $CH_2-CH_2-CH(C_2H_5)$	—	209—211°	—	—
—	—	*β-Form* —	—	77—78°	—	—	—
$C_{10}H_{20}O$	Hexahydro-s-Car-vacrol[4]	*1-Methyl-3-metho-äthylcyclohexanol* (5) *trans-Form* —	$CH_2-CH(CH_3)-CH_2$ / $CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2-CH(OH)$	—	227—228°	0·8989 (22°)	1·4597
—	—[4]	*cis-Form* —	—	—	226—227°	0·9020 (13·6°)	1·4645
$C_{11}H_{22}O$	s-Isobutylhexa-hydro-m-kresol[4]	*1-Methyl-3-Metho-propylcyclohexa-nol* (5)	$CH_2-CH(CH_3)-CH_2$ / $CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(OH)$	—	119° (10 mm)	0·8909 (21·5°)	1·4614
$C_{13}H_{26}O$	s-Hexylhexahydro-m-kresol[4] . . .	*1-Methyl-3-Hexyl-cyclohexanol* (5) .	$CH_2-CH(CH_3)\cdot CH_2$ / $CH(C_6H_{13})\cdot CH_2\cdot CH(OH)$	—	147—149° (20 mm)	0·8840 (21·5°)	1·4617
$C_9H_{18}O$	α-Methylcyclohexyl-Aethylalkohol[1] .	*1-Methyl-2 äthylol-(2[1])-cyclohexan* .	$CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ / $CH_2-CH_2-CH(CH_3)$	—	195—200°	—	—

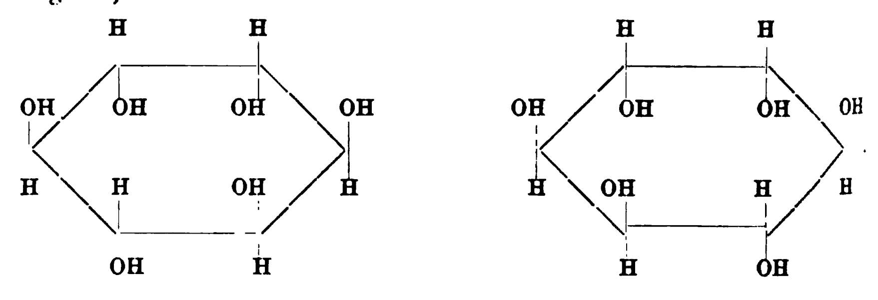
die ringförmige Structur dieser Verbindungen erkannt und ausführlich experimentell begründet zu haben, gebührt für den Quercit PRUNIER[1], für den i-Inosit MAQUENNE[2].

In theoretischer Beziehung bietet besonders der Inosit für den Chemiker manches Interessante dar, da er in einer inactiven und zwei optisch activen Formen, sowie als Racemkörper der letzteren auftritt, obgleich seine ganz symmetrische Structurformel zunächst kein eigentliches asymmetrisches Kohlenstoffatom erscheinen lässt.

Nach den VAN T'HOFF-BAEYER'schen[3] Anschauungen (vgl. S. 773 ff.) kann man für das symmetrische Hexaoxycyclohexan durch verschiedenartige Vertheilung der Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome zu beiden Seiten der Ringebene — wie am Modell leicht ersichtlich ist — acht verschiedene Raumformeln construiren. Von diesen lassen sich sieben mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen, z. B. die folgende:



welche mithin dem inactiven nicht spaltbaren Inosit zukommen könnte. Eine einzige Vertheilungsart — diejenige nämlich, bei welcher die Hydroxylgruppen der Stellung 1.2.4 auf der einen Seite, die Hydroxylgruppen der Stellung 3.5.6 auf der anderen sich befinden, — führt zu einer Configuration, welche das Auftreten enantiomorpher Formen ermöglicht, nämlich:



Die letzteren beiden Raumformeln müssten daher dem d- und l-Inosit ertheilt werden.

---

[1] PRUNIER, Ann. ch. [5] **15**, 1 (1878).
[2] MAQUENNE, Ann. ch. [6] **12**, 570 (1887).
[3] BAEYER, Ann. **245**, 128 (1888). — BOUVEAULT, Bull. [3] **11**, 144 (1894).

Durch synthetische Versuche ist dies Gebiet noch nicht erschlossen worden [1].

Der **Quercit** [2], *Cyclohexanpentol (1.2.3.4.5)* krystallisirt in schönen, farblosen monoklinen Prismen, welche bei 234° schmelzen und das spec. Gewicht 1·584 bei 13° besitzen. Der Geschmack ist angenehm süss. Die optische Drehung beträgt in wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{16} = +24°·16'$.

Constitution: Beim Erhitzen im Vacuum auf 240° verliert der Quercit Wasser und geht in eine Reihe wohlbekannter aromatischer Substanzen, wie Hydrochinon (Chinhydron), Chinon, Pyrogallol über:

CH(OH); H_2C, CH(OH); (OH)HC, CH(OH); CH(OH) → C(OH); CH, CH; CH, CH; C(OH) → CO; CH, CH; CH, CH; CO → CH; HC, CH; OH·C, C·OH; C·OH.

Aehnliche Umwandlungsprodukte entstehen beim Schmelzen mit Kali. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff werden Benzol, Phenol, Pyrogallol, Chinon und Hexan gebildet. Hieraus geht hervor, dass der Quercit ein Abkömmling des hydrirten Benzols ist.

Bei der Oxydation [3] mit Salpetersäure liefert er wie Sorbit Schleimsäure und Trioxyglutarsäure, mit Kaliumpermanganat Malonsäure. Die Bildung der letzteren deutet auf die Existenz einer Methylengruppe hin:

COOH; CH_2; COOH ← CH(OH)———CH(OH); CH_2 |; CH(OH)—CH(OH)—CH(OH) → COOH—CH(OH); |; COOH · CH(OH) · CH(OH).

Der Nachweis der fünf Hydroxylgruppen gelingt mit Säureanhydriden, concentrirter Salpetersäure, rauchender Salzsäure und Phenylisocyanat. Der Quercit bildet ein amorphes Pentaacetylderivat $C_6H_7(O \cdot C_2H_3O)_5$, ein explosives Pentanitrat $C_6H_7(NO_3)_5$, ein Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$ vom Schmelzpunkt 102° und ein amorphes Pentaphenylcarbamat $C_6H_7(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_5$.

Wegen seiner ausserordentlichen Verbreitung im Thier- und Pflanzen--Reiche wichtiger ist der **i-Inosit** [4] [Meso-Inosit, Phaseomannit,

---

[1] Vgl. Rosenstiehl, Compt. rend. **54**, 178 (1862). — Vgl. ferner die Citate für „Phenose", S. 810, Nr. 4.

[2] Braconnot l. c. — Dessaignes, Ann. **81**, 103 (1852). — Scheibler, Ber. **5**, 845 (1872). — Fitz, Ber. **11**, 45 (1878). — Homann, Ann. **190**, 282 (1879). — Prunier, l. c. — Boettinger, Ber. **14**, 1598 (1881). — Etti, Ber. **14**, 1826 (1881). — Tesmer, Ber. **18**, 2606 (1885). — Berthelot u. Recoura, Ann. ch. [6] **13**, 341 (1888). — Stohmann u. Langbein, J. pr. [2] **45**, 305 (1892).

[3] Kiliani u. Scheibler, Ber. **22**, 518 (1889). — Kiliani u. Schaefer, Ber. **29**, 1762 (1896).

[4] Scherer, l. c. — Sokolow, Ann. **81**, 375 (1852). — Cloetta, Ann. **99**, 289 (1856). — Vohl, Ann. **101**, 50 (1856). — Müller, Ann. **103**, 140 (1857). — Marmé, Ann. **129**, 122 (1864). — Hilger, Ann. **160**, 334 (1871). — Zepharovich, J. pr. [I]

Dambose, *Cyclohexanhexol* (*1.2.3.4.5.6*)]. Derselbe wurde im Muskelfleische entdeckt (Scherer), findet sich sonst noch im Herzmuskel, Lunge, Leber, Niere, Milz der Ochsen, im menschlichen Gehirn, im Pankreas, in der Schilddrüse und manchen Exsudaten.

Im Pflanzenreiche wurde er vielfach aufgefunden, so in den grünen Schnittbohnen (Phaseolus vulgaris) (Vohl 1856), in sehr zahlreichen Samen, Blättern, Pilzen und Säften; auch wurde er bei der Spaltung phosphorhaltiger Pflanzentheile erhalten.

Der inactive, nicht in optische Antipoden spaltbare Inosit krystallisirt aus Wasser unterhalb 50° mit 2 Mol. Krystallwasser in grossen sechsseitigen, süss schmeckenden Krystallen, oberhalb 50° in wasserfreien, drusenförmig vereinigten Nadeln, welche bei 225° schmelzen, im Vacuum unzersetzt bei 319° sieden und das spec. Gew. 1·752 bei 12° besitzen. Von Saccharomyceten wird der Inosit nicht vergohren, durch Spaltpilze werden aber Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure erzeugt.

Er verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin[1]. Von den Verbindungen mit Basen sei das basische Bleisalz[2] $(C_6H_{11}O_6)_2Pb + PbO$ erwähnt. Inosit reducirt nicht Fehling'sche Flüssigkeit, wohl aber alkalische Silbernitratlösung.

Constitution. Der Inosit wird durch Phosphorpentachlorid in Chinon und substituirte Chinonderivate, durch Jodwasserstoff in Benzol, Phenol und Trijodphenol umgewandelt. Hieraus, wie aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure, geht seine ringförmige Constitution ziemlich sicher hervor.

Durch Salpetersäure wird er in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure, welche von Nietzki u. Benkiser auf synthetischem Wege erhalten wurde, übergeführt (Maquenne)[3] (vgl. S. 453, 463):

I. OH OH / C / OH·HC—CH·OH / OH·HC—CH·OH / CH₂ bezw. II. CH(OH) / (OH)HC—CH(OH) / (OH)HC—CH(OH) / CH(OH) ⟶

104, 491 (1872). — Gintl, Jb. 1868, 800. — Külz, Ztschr. f. anal. Chem. 16, 135 (1877). — Danilewsky, Ber. 13, 2132 (1880). — Tanret u. Villiers, Compt. rend. 84, 393 (1880). — Tollens, Ber. 15, 1633 (1882). — Maquenne, Ann. ch. [6] 12, 1 (1887). — Fick, Ber. 20 Ref., 320 (1887). — Berthelot u. Recoura, Ann. ch. [6] 13, 341 (1888). — Stohmann u. Langbein, J. pr. [2] 45, 305 (1892). — Beijerinck, Chem. Centralbl. 1894 II, 614. — Tambach, Pharm. Centralhalle 37, 167 (1896). — Winterstein, Ber. 30, 2299 (1897).

[1] E. Fischer, Ber. 17, 582 (1884). [2] Girard, Compt. rend. 67, 820 (1868).
[3] Maquenne, l. c. — Maquenne, Compt. rend. 104, 297, 1719 (1887).

$$\begin{array}{c} CO \\ OH\cdot C \diagup \quad \diagdown C\cdot OH \\ OH\cdot C \diagdown \quad \diagup C\cdot OH \\ CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO \\ OH\cdot C \diagup \quad \diagdown CO \\ OH\cdot C \diagdown \quad \diagup CO \\ CO \end{array}.$$

Durch Reduction lässt er sich nicht in Quercit umwandeln; dies zeigt, dass alle sechs OH-Gruppen — entsprechend der obigen Formel II — symmetrisch am Ring und nicht wie in I unsymmetrisch vertheilt sind.

Die sechs Alkoholgruppen können durch erschöpfende Behandlung mit Säureanhydriden und Salpetersäure nachgewiesen werden.

Das Hexacetat[1,2] bildet sich bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Es krystallisirt in kleinen Tafeln und schmilzt unter Sublimation bei 212°. Das Hexanitrat[1,3] $C_6H_6(NO_3)_6$ entsteht aus dem Inosit mit concentrirter Salpetersäure und Vitriolöl, es bildet rhombische, wasserunlösliche, sehr explosive Tafeln vom Schmelzp. 120°, die Fehling'sche Lösung reduciren.

Der i-Inosit findet sich als Bornesit[4] in Form seines Monomethyläthers im Kautschuk von Borneo; der Dambonit[4] aus dem Kautschuk von Gabon ist der Dimethyläther $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2$. Mit Jodwasserstoffsäure zerfallen beide Aether in i-Inosit und Methyljodid (Maquenne).

Der **d-Inosit**[5] krystallisirt aus kaltem Wasser in kleinen Oktaëdern $C_6H_{12}O_6$, aus heissem Wasser gewinnt man indessen Prismen einer Hydratform $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Der Schmelzpunkt liegt bei 246—247°, die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = +68{\cdot}4^0$ ohne Birotation. Im Uebrigen zeigt er dieselben Reactionen wie der i-Inosit. Er ist bisher nur in Form seines Methyläthers, des Pinits $C_6H_6(OH)_5{\cdot}OCH_3$, in der Natur aufgefunden worden. Der Pinit wurde im Harze der in Californien wachsenden Pinus Lambertiana 1856 von Berthelot[6] entdeckt; später wurde er noch in einer Reihe anderer Pflanzen nachgewiesen, als Sennit[7] in den Sennesblättern und als Matezit[8] im Kautschuk der Lianen von Madagaskar; auch ist er im Cambialsaft der Nadelhölzer enthalten[9]. Der Pinit schmeckt sehr süss, schmilzt bei

[1] Maquenne, l. c.

[2] Tanret, Compt. rend. **120**, 194 (1895).

[3] Champion, Compt. rend. **73**, 114 (1871). — Vohl, Ber. **7**, 106 (1874).

[4] Girard, Compt. rend. **77**, 995 (1873). — Flint u. Tollens, Ann. **272**, 288 (1893).

[5] Maquenne u. Tanret, Compt. rend. **110**, 86 (1890). — Combes, Compt. rend. **110**, 46 (1890). — Berthelot, Compt. rend. **110**, 1244 (1890). — Maquenne, Ann. ch. [6] **22**, 264 (1891). — Wiley, Chem. Centralbl. **1892 I**, 137.

[6] Ann. ch. [3] **46**, 76 (1856).

[7] Dragendorf u. Kubly, Ztschr. Chem. **1866**, 411.

[8] Girard, Compt. rend. **110**, 84 (1890).

[9] Tiemann u. Haarmann, Ber. **7**, 609 (1874).

186° und ist bei 200° sublimirbar; die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = +65 \cdot 7°$. Durch Jodwasserstoff wird er in Methyljodid und d-Inosit gespalten (Maquenne).

Für den **l-Inosit**[1] sind sehr ähnliche Eigenschaften beobachtet, wie für den d-Inosit; er schmilzt im wasserfreien Zustande ebenfalls bei 246—247°, die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = -65°$. Er wurde aus seinem in der Quebrachorinde vorkommenden Methyläther, dem „Quebrachit“ $C_6H_{11}O_5 \cdot OCH_3$, durch Verseifen mit Jodwasserstoff gewonnen (Tanret 1889). Der Quebrachit schmeckt sehr süss, krystallisirt in wasserfreien Prismen, schmilzt bei 186°, siedet bei etwa 200° im Vacuum und ist stark linksdrehend.

Durch Vermischen von Lösungen gleicher Mengen d- und l-Inosit ensteht der **racemische (r)-Inosit**[1] $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Aus kaltem Wasser krystallisirt er wasserfrei und schmilzt dann bei 253°.

Das Hexabenzoat des r-Inosits schmilzt bei 217°
„ „ „ „ l-Inosits „ „ 252°
„ „ „ „ d-Inosits „ „ 253°

Mit diesen Verbindungen stehen vielleicht noch einige andere zuckerartige Körper in verwandschaftlichem Zusammenhang, wie der Scyllit[2], Quercinit[3] und die künstlich aus Benzol erhaltene Phenose[4], über deren Eigenschaften bisher aber nur spärliche Daten vorliegen.

Ungesättigte Alkohole der Hexamethylenreihe sind bis jetzt sehr wenig untersucht. Das **Tetrahydrophenol**, *Δ^3-Cyclohexenol* (Siedepunkt 166°) wurde von Baeyer[5] erhalten, als er den Chinit in das entsprechende Monojodhydrin durch partielle Behandlung mit Jodwasserstoff überführte und aus letzterem mittelst Chinolin Jodwasserstoff abspaltete:

H OH / C / (Ring) / C / H OH —— + JH ——→ H OH / C / (Ring) / C / H J —— + Chinolin ——→ H OH / C / H_2C CH_2 / H_2C CH / CH .

[1] Tanret, Compt. rend. **109**, 908 (1889). — Maquenne u. Tanret, Compt. rend. **110**, 86 (1890). — Berthelot, Compt. rend. **110**, 1244 (1890).
[2] Staedeler u. Frerichs, Jb. **1858**, 550.
[3] Vincent u. Delachanal, Compt. rend. **104**, 1855 (1887). — Friedel, Compt. rend. **105**, 95 (1887).
[4] Carius, Ann. **136**, 323 (1866). — Baeyer, Ber. **25**, 1038 (1892).
[5] Baeyer, Ann. **278**, 88 (1894).

III. Ketone.

Gesättigte Ketone.

Die allgemeinen Darstellungsmethoden der Ketohexamethylenderivate sind bereits S. 742—746 besprochen worden; ebenso ist ihre Bedeutung für die präparative Bereitung der Alkohole und Kohlenwasserstoffe mehrfach hervorgehoben. In ihrem chemischen Verhalten gleichen sie im Ganzen den gesättigten Ketonen der Fettreihe.

So erleiden sie beim Stehen mit Natriumäthylat Autocondensation[1], indem sie unter Wasseraustritt und Zusammentritt zweier Molecüle in Monoketone, analog wie Aceton in Mesityloxyd (vgl. Bd. I, S. 411), übergehen:

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH\cdot CO\cdot CH_3,$$
$$2\,C_6H_{10}O \longrightarrow C_6H_{10}{=}C_6H_8O.$$

In einigen speciellen Fällen sind indessen Abweichungen zu constatiren.

Besonders interessant ist das Verhalten derjenigen Ketoxime, welche die Ketongruppe im Hexamethylenring enthalten, bei der BECKMANN'schen Umlagerung. Sie gehen dabei ganz allgemein[2] in sogenannte Isoxime über, die Lactame mit siebengliederiger Anordnung des Ringes sind:

$$CH_3\cdot CH\begin{cases} CH_2 \text{———} C{=}N\cdot OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{cases} \longrightarrow CH_3\cdot CH\begin{cases} CH_2 \text{———} CO \\ \qquad\qquad\quad \rangle NH \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{cases}$$

$$\text{und}\quad CH_3\cdot CH\begin{cases} CH_2 \text{———} NH \\ \qquad\qquad\quad \rangle CO\,. \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{cases}$$

Bei der Behandlung mit stark wasserentziehenden Mitteln liefern sie aber unter Ringaufspaltung Nitrile ungesättigter Säuren (vgl. S. 761):

$$CH_3\cdot CH\begin{cases} CH_2{-}CN \\ \\ CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{cases} \quad\text{oder}\quad CH_3\cdot CH\begin{cases} CH_2{-}CN \\ \\ CH{=}CH{-}CH_3\,. \end{cases}$$

Mit der BECKMANN'schen Umlagerung steht eine Reaction in gewisser Analogie, welche sich bei der Einwirkung von sogenanntem „CARO'schen Reagens“ (Kaliumpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure) auf die cyclischen Ketone[3] abspielt. Es bilden sich wahrscheinlich zunächst Superoxyde, welche dann in ε-Lactone übergehen:

---

[1] WALLACH, Ber. **29**, 2965 (1896).

[2] BECKMANN u. MEHRLÄNDER, Ann. **289**, 386 (1896). — WALLACH, Ann. **309**, 2 (1899); **312**, 187 (1900).

[3] BAEYER u. VILLIGER, Ber. **33**, 858 (1900).

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad C\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad O \\ H_2C \quad CO \\ H_2C - CH_2 \end{array}.$$

Manchmal lassen sich indessen die ε-Lactone nicht isoliren, sondern nur die Ester der entsprechenden Oxysäuren.

Cyclohexanon $C_6H_{10}O$ (Ketohexamethylen, Pimelinketon) wurde von J. WISLICENUS u. MAGER[1] gewonnen, als sie pimelinsaures Calcium der trockenen Destillation unterwarfen; von BAEYER[2] wurde es durch Oxydation des Cyclohexanols (vgl. S. 802) erhalten. Weiter sei an sein Vorkommen im Holzöl[3] und seine Bildung aus Phenol[4] durch Elektrolyse mit Wechselströmen, seine Bereitung aus Nitrocyclohexan durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig[5] erinnert (vgl. S. 752, 750, 789).

Das Keton ist eine durchsichtige, angenehm nach Pfefferminze und Aceton riechende Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist. Salpetersäure oxydirt fast quantitativ zu Adipinsäure (vgl. S. 762). Seine Eigenschaften als Keton sind stark ausgesprochen; es bildet eine schön krystallisirende Natriumbisulfitverbindung, ein Oxim vom Schmelzpunkt 88° und ein Phenylhydrazon vom Zersetzungspunkt 74—77°, welches durch Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in Tetrahydrocarbazol übergeht[6]. Der Nachweis in oeligen Gemengen geschieht am besten[7] durch Benzaldehyd in alkalischer Lösung, mit welchem es sich zu Dibenzalcyclohexanon:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2-C{=}CH\cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad >CO \\ CH_2 \text{------} C{=}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

verbindet.

Eine Reihe von Homologen des Diketohexamethylens ist durch trockene Destillation der Calciumsalze von alkylirten Pimelinsäuren erhalten worden (vgl. Tabelle Nr. 69 auf S. 814).

Für das monomethylirte Cyclohexanon sieht die Theorie bereits drei structurverschiedene Isomere voraus, von denen α und β noch in je zwei optisch-activen Formen auftreten können, weil ihr Molecül je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält:

1 J. WISLICENUS u. MAGER, Ann. **275**, 361 (1893).
2 BAEYER, Ber. **26**, 231 (1893). Ann. **278**, 88 (1894).
3 LOOFT, Ber. **27**, 1542 (1894).
4 DRECHSEL, J. pr. [2] **38**, 65 (1888).
5 MARKOWNIKOW, Ann. **302**, 1 (1898).
6 DRECHSEL, J. pr. [2] **38**, 65 (1888). — BAEYER, Ann. **278**, 88 (1894).
7 VORLÄNDER u. HOBOHM, Ber. **29**, 1840 (1896). — PETRENKO u. ARZIBASCHEFF. Ber. **29**, 2052 (1896).

CH_2	$CH \cdot CH_3$	CH_2
H_2C — $CH \cdot CH_3$	H_2C — CH_2	$CH_3 \cdot HC$ — CH_2
H_2C — CO	H_2C — CO	H_2C — CO
CH_2	CH_2	CH_2
α-Methylcyclohexanon (bekannt)	β-Methylcyclohexanon (bekannt)	γ-Methylcyclohexanon (unbekannt)

Unter ihnen verdient wegen seiner leichten Darstellbarkeit Interesse das β- oder ***1-Methylcyclohexanon (3)***.[1] In activer Form ist es in jeder Quantität aus dem billigen Poleyöl zu beschaffen, nämlich durch hydrolytische Spaltung des darin enthaltenen Pulegons (nach Wallach, vgl. S. 920):

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \dot{C}H \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ C \\ \| \\ C \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ \dot{C}H \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ CH_2 \end{array} + OC\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} .$$

Pulegon   1-Methylcyclohexanon (3)

Die racemische Form ist etwas schwieriger aus *1-Methylcyclohexenon* (*3*) durch Reduction zum Methylcyclohexanol und darauffolgende Oxydation oder durch Destillation des Calciumsalzes der β-Methylpimelinsäure zu erhalten.

In seinen Eigenschaften ähnelt es sehr dem Cyclohexanon. Das Oxim der activen Form schmilzt bei 43°, das Semicarbazon bei 179° bis 180°. Durch Oxydation geht das Methylcyclohexanon in β-Methyladipinsäure über.

Citate zu der Tabelle Nr. 69 auf S. 814: [1] Perkin, Ber. **21**, 737 (1888). — Freer u. Perkin, Journ. Soc. **53**, 214 (1888). — [2] Konowalow, Ber. **25 Ref.**, 107 (1892). — [3] Kipping, Journ. Soc. **67**, 349 (1895). — [4] Wislicenus u. Mager, Ann. **275**, 356 (1893). — [5] Baeyer, Ann. **278**, 88 (1894). — [6] Looft, Ber. **27**, 1544 (1894). — [7] Zelinsky, Ber. **28**, 781 (1895); **30**, 387, 1532 (1897). — Zelinsky u. Rudewitsch, Ber. **28**, 1341 (1895). — Zelinsky u. Reformatzky, Ber. **28**, 2943 (1895). — Zelinsky u. Generosow, Ber. **29**, 729 (1896). — [8] Wallach, Ber. **29**, 1595 (1896). Ann. **289**, 337 (1896). Chem. Centralbl. **1898 I**, 574. — [9] Einhorn, Ann. **295**, 173, 186 (1897). — [10] Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897). — [11] Scharvin, Ber. **30**, 2862 (1897). — [12] Markownikow, Ann. **302**, 1 (1898). — [13] Léser, Bull. [3] **21**, 546 (1899). — [14] Petrenko-Kritschenko u. Lordkipanitze, Ber. **34**, 1702 (1901).

---

[1] Wallach, Ber. **29**, 1595 (1896); **32**, 3338 (1899). Ann. **289**, 337 (1896); **309**, 1 (1899); **312**, 171 (1900); **314**, 147 (1900). — Einhorn, Ann. **295**, 186 (1897). — Tiemann u. Schmidt, Ber. **30**, 22 (1897). — Knoevenagel, Ann. **297**, 113 (1897). — Klages, Ber. **32**, 2564 (1899). — Markownikow, Ber. **33**, 1908 (1900). — Kondakow u. Schindelmeiser, J. pr. [2] **61**, 477 (1900). — Bouveault u. Tetry, Bull. [3] **25**, 441 (1901).

Summenformel	Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Siedepunkt	Spec. Gew.	Brech. Coeff. f. Na-Licht
$C_6H_{10}O$	Ketohexamethylen [4.5.6.7.12.14]	*Cyclohexanon*	$CH_2\cdot CH_2\cdot CO$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$	155°	0·9416 (24°)	1·4480
$C_7H_{12}O$	α-Methylketohexamethylen [7.9]	*1-Methylcyclohexanon (2)* .	$CH_2\cdot CH_2\cdot CO$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$	165—166°	0·9246 (18/4°)	—
$C_7H_{12}O$	β-Methylketohexamethylen [7.8.9.10]	*1-Methylcyclohexanon (3)*.	$CH_2\cdot CH_2\cdot CO$ $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$	169—170°	0·9151 (18/4°)	1·4449
$C_8H_{14}O$	α α′-Dimethylketohexamethylen [3.7]	*1.3-Dimethylcyclohexanon (2)*	$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)$	174—176°	—	—
$C_8H_{14}O$	symm. Dimethylketohexamethylen [10]	*1.3-Dimethylcyclohexanon (5)*	$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO$	181—182°	0·8994 (17/4°)	1·44537
$C_8H_{14}O$	gem. Dimethylketohexamethylen [13]	*1.1-Dimethylcyclohexanon (4)*	$C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ $CH_2\cdot CH_2$ —— CO	173—174°	—	—
$C_9H_{16}O$	Trimethylketohexamethylen [7]	*1.2.4-Trimethylcyclohexanon (3)*	$CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ CH_2 —— CH_2 —— $CH(CH_3)$	190—191°	0·9129 (18/4°)	—
$C_9H_{16}O$	Dihydroisophoron [10] . . .	*1.1.3-Trimethylcyclohexanon (5)*	$C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO$ $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$	188·5° bis 189·5° (760 mm)	0·8923 (15/4°)	1·4455
$C_{10}H_{18}O$	Diäthylketohexamethylen [7]	*1.3-Diäthylcyclohexanon(2)*	$CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)$ $CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO$	205—207°	0·9067 (20/0°)	—
$C_{10}H_{18}O$	Methylisopropylketohexamethylen [10]	*1-Methyl-3-methoäthylcyclohexanon (5)*	$CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO$ $CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2$	222°	0·9014 (18/4°)	1·45329
$C_9H_{16}O$	Hexahydropropiophenon [11]	*Propanoylcyclohexan*. . .	$CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$	195°	—	—
$C_9H_{16}O$	Methyl-Hexahydroacetophenon [1]	*1-Methyl-2-äthanoylcyclohexan*	$CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$	197—200°	—	—
$C_9H_{16}O$	aus Nitrononaphten [2] .	?	?	180—182°	0·8903 (0°)	—

Gesättigte Hexamethylenketone mit der Carbonylgruppe in der Seitenkette sind bisher wenig untersucht worden. Das Hexahydroacetophenon selbst $C_6H_{11}\cdot CO\cdot CH_3$, ist noch unbekannt. Dagegen ist **Methyl-Hexahydroacetophenon** (vgl. Tabelle Nr. 69) aus Methylacetylhexamethylencarbonsäureester durch „Ketonspaltung" dargestellt worden:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \end{array} .$$

Hexahydropropiophenon $C_6H_{11}\cdot CO\cdot C_2H_5$ (vgl. Tabelle Nr. 69) entsteht aus Hexahydrobenzoylchlorid und Zinkäthyl; das Oxim schmilzt bei 72—73°.

Unter der Gruppe **Ketonalkohole** ist die sogenannte Cycloketotriose[1], das *1-Methylcyclohexanon(3)-diol(1.2)* $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3) \\ CH_2\cdot CO\cdot CH(OH) \end{array}$, aufzuführen, welche bei vorsichtiger Oxydation des Methylcyclohexenons entsteht. Sie siedet bei 108—110° unter 12 mm und schmilzt bei 52° (vgl. S. 798 und S. 822).

Von den **Diketonen** hat in präparativer Hinsicht das ***Cyclohexandion(1.4)***[2] (Paradiketohexamethylen) $\begin{array}{l} CH_2—CO—CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2—CO—CH_2 \end{array}$ Bedeutung erlangt, welches man aus Succinylobernsteinsäureester durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure als schön krystallisirte Verbindung vom Schmelzpunkt 78° erhält. Es entsteht auch durch trockene Destillation von bernsteinsaurem Calcium[3] in kleiner Menge. Das Dioxim schmilzt bei 192°. Blausäure addirt sich unter Bildung eines Dicyanhydrins vom Schmelzpunkt 180°; auch mit Natriumbisulfit verbindet sich das Diketon. Durch Reduction entsteht Chinit.

Cyclohexandion(1.3) (Dihydroresorcin) wurde von Merling[4] erhalten, als er Resorcin mit Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung unter Einleiten von Kohlensäure reducirte. Es schmilzt bei 104—106° unter Zersetzung und krystallisirt in schönen Nadeln. Dieser interessante Körper verhält sich wie eine Säure, bildet mit 1 Aeq. Alkali neutral reagirende Salze und wird durch Salzsäure und Alkohol in einen Monoäthyläther übergeführt, weshalb ihm (bezw. seinen Salzen und Aethern) von seinem Entdecker die folgenden Halbenol-Formeln beigelegt wurden:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ H_2C & & C\cdot OH \\ & CH_2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ H_2C & & C\cdot ONa \\ & CH_2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ H_2C & & C\cdot OC_2H_5 \\ & CH_2 & \end{array} .$$

[1] Harries, Ber. **35**, 1176 (1902).

[2] Herrmann, Ann. **211**, 311 (1882). — Bayer u. Noyes, Ber. **22**, 2170 (1889). — Baeyer, Ber. **25**, 1037 (1892). Ann. **278**, 91 (1893). — Stollé, Ber. **34**, 1344 (1901).

[3] Feist, Ber. **28**, 738 (1895).

[4] Merling, Ann. **278**, 28 (1894).

Hiermit stehen die Ergebnisse der Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit im Einklang, bei welcher sich das Dihydroresorcin scharf als einbasische Säure erwiesen hat[1].

Seine Ketoneigenschaften gehen aber unzweifelhaft hervor aus der Existenz eines Dioxims (Schmelzpunkt wasserfrei 154—157°) und Dihydrazons; das Dioxim diente zur Bereitung des Metahexahydrophenylendiamins (S. 792). Brom wirkt substituirend. Durch Addition von Blausäure entsteht das Dicyanhydrin, welches bei der Verseifung in Metadioxyhexahydroisophtalsäure übergeht (vgl. S. 864). Bei der Behandlung mit Barythydrat spaltet sich Dihydroresorcin auf zu γ-Acetobuttersäure[2]. Andererseits gelingt es, aus γ-Acetobuttersäureester durch Natrium wieder Dihydroresorcin zu bereiten:

```
      CO                   COOH                 COOC2H5               CO
    /    \               /                    /                     /    \
H2C       CH2         H2C      CH3         H2C       CH3        H2C       CH2
 |         |  + H2O =  |        |    --->   |         |   --->   |         |  .
H2C       CO          H2C      CO          H2C       CO         H2C       CO
    \    /               \    /               \    /               \    /
      CH2                  CH2                  CH2                  CH2
```

Bei der Einwirkung von Natriumhypobromit entsteht Glutarsäure neben Bromoform[2]:

```
      CO                              COOH
    /    \                          /
H2C       CH2                   H2C       CHBr3
 |         |      ---------->    |
H2C       CO                    H2C       COOH   .
    \    /                          \    /
      CH2                             CH2
```

Durch Formaldehyd wird Dihydroresorcin in Methylenbisdihydroresorcin[3] verwandelt — eine einbasische Säure, welche sich mit Eisenchlorid braun färbt und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid (Oktohydroxanthendion) übergeführt wird (vgl. Bd. II, Th. II, S. 104).

Alkylderivate des Hydroresorcins werden erhalten durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone oder Ketonsäureester[4]. So entsteht aus Mesityloxyd[5] und Natriummalonsäureester und darauffolgende Abspaltung der Carboxylgruppe das Dimethyldihydroresorcin:

```
(CH3)2C=CH·CO·CH3              (CH3)2C—CH2—CO               (CH3)2C—CH2—CO
   NaCH              --->         |          >CH2    --->      |          >CH2 .
 /      \                 C2H5·O·CO·CH——————CO                CH2———————CO
COOC2H5   COOC2H5
```

---

[1] Vorländer u. Schilling, Ann. **308**, 184 (1899).

[2] Vorländer, Ber. **28**, 2348 (1895). Ann. **294**, 269 (1897). — Vorländer u. Kohlmann, Ber. **32**. 1878 (1899).

[3] Merling, Ann. **278**, 20 (1894). — Vorländer u. Kalkow, Ann. **309**, 356 (1900).

[4] Michael, J. pr. [2] **35**, 349 (1887). Ber. **27**, 2126 (1894). — Bredt, Ber. **24**, 603 (1891). — Michael u. Freer, J. pr. [2] **43**. 390 (1891).

[5] Vorländer, Ann. **294**, 253 (1896). — Knoevenagel, Ber. **27**, 2337 (1894). Ann. **289**, 167 (1896). — Crossley, Journ. Soc. **75**, 771 (1899). — Komppa, Ber. **32**. 1422 (1899).

Durch Vereinigung von $\alpha\beta$-ungesättigten Säureestern mit Acetessigestern entstehen Alkylhydroresorcylsäureester:

$$R_2C{=}CH{-}COOC_2H_5 + CH_2(COOC_2H_5){-}CO{-}CH_3 \longrightarrow \text{Ring: } CH.COOC_2H_5,\ R_2C,\ H_2C,\ CO,\ CH_2,\ CO .$$

Dimethyldihydroresorcin wird durch Natriumhypobromit zu Dimethylglutarsäure oxydirt[1]:

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CO \\ \diagdown CH_2\cdot CO\end{matrix}\!\!>CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot COOH \\ \diagdown CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$

— einer Verbindung, welche zur wichtigen Synthese der Apocamphersäure gedient hat (vgl. S. 1043—1044).

***Cyclohexandion* (*1.2*)** (Orthodiketohexamethylen) selbst ist nur in Derivaten bekannt.

So entsteht aus der Cycloketotriose (S. 815 u. 822) beim Kochen mit Schwefelsäure unter Wasserabspaltung das ***1-Methylcyclohexandion* (*2.3*)**[2]:

$$\text{Ring: } HO\cdot C\cdot CH_3,\ CH\cdot OH,\ CO,\ CH_2,\ H_2C,\ H_2C \longrightarrow \text{Ring: } HC\cdot CH_3,\ CO,\ CO,\ CH_2,\ H_2C,\ H_2C .$$

Es krystallisirt in langen farblosen Spiessen vom Schmelzpunkt 64—65°, die stark chinonartig riechen. Das Bisphenylhydrazon schmilzt bei 152°.

Als Beispiele von Diketonen, welche nur eine Carbonylgruppe im Ring, die zweite in der Seitenkette enthalten, seien hier noch die folgenden zwei Verbindungen erwähnt.

Durch Condensation des β-Methylcyclohexanons mit Essigester und Natrium entsteht ein ***Aethanoylmethylcyclohexanon***[3]:

$$\text{Ring: } CH\cdot CH_3,\ CH_2,\ CO,\ CH_2,\ H_2C,\ H_2C \longrightarrow \text{Ring: } CH\cdot CH_3,\ CH_2,\ CO,\ CH\cdot CO\cdot CH_3,\ H_2C,\ H_2C ,$$

welches die Acetylgruppe wahrscheinlich in Para-Stellung zum Methyl enthält.

Durch Isomerisirung des Acetylmethylheptenons — erhalten aus Methylheptenon (S. 746—747), Essigester und Natrium — mit Schwefelsäure bildet sich ein Homologes

[1] Komppa, Ber. 34, 2472 (1901).
[2] Harries, Ber. 35, 1177 (1902).
[3] Léser, Bull. [2] 23, 370 (1900).



des eben erwähnten Diketons, das ***2-Aethanoyl-1.1-dimethylcyclohexanon***[1]. Dasselbe wird durch Alkali beim Kochen in *1.1-Dimethylcyclohexanon (3)* gespalten, welches, wiederum mit Natrium und Essigester condensirt, ein isomeres ***Aethanoyl-dimethylcyclohexanon***[2] liefert. Der Vorgang erklärt sich folgendermassen:

```
      CH3  CH3                           CH3  CH3
        \  /                               \  /
         C                                  C
        //                                /   \
      HC      CH2·CO·CH3   ------>     H2C     CH·CO·CH3
       |       |                        |       |
      H2C     CO                       H2C     CO
        \    /                            \   /
         CH2                               CH2
```

Acetylmethylheptenon — *2-Aethanoyl-1.1-Dimethylcyclohexanon (3)*

```
          CH3  CH3                        CH3  CH3
            \  /                            \  /
             C                               C
           /   \                           /   \
------>  H2C    CH2          ------>    H2C     CH2
          |      |                       |       |
         H2C    CO                      H2C     CO
           \   /                           \   /
            CH2                             CH·CO·CH3
```

1.1-Dimethylcyclohexanon (3) — *4-Aethanoyl-1.1-dimethylcyclohexanon (3)*

Als hydroaromatisches Triketon — ***Cyclohexantrion(1.3.5)*** — ist das Phloroglucin aufzufassen, welches schon S. 425 in der aromatischen Reihe behandelt wurde. Als Triketon ist es z. B. charakterisirt (vgl. S. 426—427) durch sein Trioxim[3] und seine leichte Reducirbarkeit zu dem S. 803 besprochenen Phloroglucit.

Hexaketohexamethylen ist allem Anschein nach das Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$ (vgl. S. 464—465).

Halogensubstituirte Ketone des Cyclohexans entstehen durch anhaltende Behandlung von Phenolen, Chinonen und Amidophenolen mit Chlor oder Brom (vgl. S. 83, 380, 417); sie lassen sich zum Theil leicht in Derivate des Cyclopentans (S. 27, 32) oder gechlorte Ketonfettsäuren und Ketone umwandeln.

Heptachlorresorcin, *Heptachlorcyclohexandion(1.3)*[4]

```
      CCl2·CO
     /        \
ClHC           CCl2
     \        /
      CCl2·CO
```

bildet sich aus Resorcin (1 Thl.) beim Stehen in mit Chlor gesättigtem Chloroform (10 Thle.) (vgl. S. 417). Das Produkt schmilzt bei 50° und siedet unter vermindertem Druck unzersetzt.

---

[1] Léser, Bull. [3] **21**, 546 (1899). [2] Léser, Bull. [3] **27**, 64 (1902).
[3] Baeyer, Ber. **19**, 159 (1886).
[4] Zincke u. Rabinowitsch, Ber. **23**, 3766 (1890); **24**, 912 (1891).

Chlorwasser wirkt zersetzend unter Bildung von Trichloracetylpentachlorbuttersäure, welche beim Erhitzen mit Wasser in Tetrachlorcyclopentendion übergeht (vgl. S. 83):

```
        CO                       CO                      CO
      /    \                   /    \                  /    \
  Cl₂C      CCl₂           Cl₂C      CCl₂           ClC      CCl₂
    |         |    ——→        |               ——→    ||        |
  ClHC       CO            ClHC      COOH           ClC——————CO
      \    /                   \    /
       CCl₂                     CCl₂
```

Ein halogenirtes Triketon[1] ist das beim Chloriren des Phloroglucins entstehende **Hexachlorphloroglucin,** *Hexachlorcyclohexantrion(1.3.5)* $Cl_2C\langle{}^{CO-CCl_2}_{CO-CCl_2}\rangle CO$, welches in langen breiten Blättern krystallisirt, bei 48° schmilzt und im Vacuum unzersetzt bei 150° siedet. Von Wasser wird es in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerlegt (vgl. Bd. I, S. 868). Mit Ammoniak zerfällt es in 3 Mol. Dichloracetamid.

Auch das entsprechende Hexabromderivat[2] $Br_2C\langle{}^{CO-CBr_2}_{CO-CBr_2}\rangle CO$ ist dargestellt und krystallisirt in grossen Tafeln vom Schmelzpunkt 147°.

Bei der Behandlung von Phloroglucin mit Brom in Wasser entsteht eine starke Säure, welche bernsteingelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 119° bildet. Sie ist das *Pentabromcyclohexantrion (1.3.5)-Hydrat*[3]:

```
CBr₂ · CO · CHBr                     CBr₂·CO·CBr
 |           |      + H₂O   oder      |       ||     + H₂O.
CO—CBr₂·CO                           CO·CBr₂·C·OH
```

Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chloranilsäure (S. 448) gegewinnt man ein halogenirtes Tetraketon — das Trichlortetraketohexamethylenhydrat[4] $OC\langle{}^{CHCl\cdot CO}_{CO-CCl_2}\rangle C(OH)_2$, Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 158°.

Tetrachlortetraketohexamethylen[5], *Tetrachlorcyclohexantetron(1.2.4.5)* $Cl_2C\langle{}^{CO\cdot CO}_{CO\cdot CO}\rangle CCl_2$ entsteht beim Einleiten von Chlor in chloranilsaures Silber, welches in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, und schmilzt gegen 60°.

Auch die entsprechenden Bromverbindungen[5] wurden aus Bromanilsäure erhalten.

---

[1] Zincke u. Kegel, Ber. **22**, 1473 (1889); **23** 230 (1890).
[2] Zincke u. Kegel, Ber. **23**, 1729 (1890).
[3] Zincke u. Kegel, Ber. **23**, 1726 (1890). — Ueber Halogenirung von Homologen des Phloroglucins vgl.: Schneider, Monatsh. **20**, 401 (1899).
[4] Landolt, Ber. **25**, 845 (1892).
[5] Nef, J. pr. [2] **42**, 181 (1890). — Landolt, Ber. **25**, 852 (1892).

Ungesättigte Ketone.

Der präparativen Darstellung ist diese Körperklasse besonders zugänglich geworden (vgl. S. 745—746), auch verdient sie wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenketonen besondere Beachtung. Da sich die ungesättigten cyclischen Ketone in ihren Reactionen verschieden von den gesättigten cyclischen, sowie von den ungesättigten aliphatischen Ketonen verhalten, wird ihrer Besprechung ein besonderer Abschnitt gewidmet.

Die Theorie sieht bei den cyclischen ungesättigten Ketonen eine Reihe von Structurisomerie-Fällen voraus, die durch die Stellung der doppelten Bindung zur Ketongruppe bedingt sind. So kann es schon zwei Cyclohexenone geben:

```
CH2—CH=CH          CH=CH—CH2
|        |         |       |
CH2—CH2—CO         CH2-CH2—CO .
```

Die Zahl der Isomerien wächst für die Homologen beträchtlich; von Methylcyclohexenonen bezw. Methylencyclohexanonen $C_7H_{10}O$ sind bereits 13 structurverschiedene Formen denkbar, von denen nur zwei bisher bekannt sind.

Bis jetzt sind hauptsächlich solche Ketone untersucht worden, bei denen die doppelte Bindung benachbart, d. h. in $\alpha\beta$-Stellung, zur Carbonylgruppe sich befindet. Ueber Fälle von Wanderungen der doppelten Bindungen bei ungesättigten Ketonen vgl. Isopulegon und Pulegon (S. 920):

```
         CH3                         CH3
         |                           |
         CH                          CH
      /      \                    /      \
  H2C          CH2            H2C          CH2
   |            |     ——→      |            |   .
  H2C          CO             H2C          CO
      \      /                    \      /
         CH                          C
         |                           ||
         C                           C
      //   \                      /    \
  H2C        CH3              CH3        CH3
```

Die doppelte Bindung in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe ist ausserordentlich geneigt, Additionsreactionen einzugehen, [vgl. hierzu Thiele, Theorie der doppelten Bindung Ann. **306**, 87 (1899)], wie aus der nachstehenden Schilderung des Verhaltens der $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone ersichtlich werden wird.

Verhalten gegenüber Reductionsmitteln. Mässige Reductionsmittel wie Zinkstaub und alkoholisches Kali oder Essigsäure verwandeln unter Aufhebung der doppelten Bindung in gesättigte Ketone[1,2]:

---

[1] Wallach u. Schrader, Ann. **279**, 377 (1894).

[2] Harries u. Hübner, Ann. **296**, 295 (1897). — Harries u. Kaiser, Ber. **31**. 1806 (1898). — Harries, Ber. **32**, 1315 (1899). — Harries u. Kaiser, Ber. **32**. 1320 (1899).

```
          R                       R
          C                       CH
    H2C       CH   + 2H =   H2C       CH2
    H2C       CO            H2C       CO   .
          CH2                     CH2
```

Als Nebenprodukte werden hierbei bimoleculare Ketoverbindungen gebildet, welche durch Zusammentritt zweier Molecüle an dem β-ständigen Kohlenstoffatom der doppelten Bindung entstehen[1]:

```
       R                       R ————————————— R
       C                       C               C
   H2C     CH            H2C      CH2     H2C      CH2
2  H2C     CO   + 2H =   H2C      CO      OC       CH2 .
       CH2                    CH2              CH2
```

Durch Aluminiumamalgam erfolgt letztere Reaction ausschliesslich. Darauf kann eine Trennungsmethode eines $\alpha\,\beta$- von einem $\beta\,\gamma$- ungesättigten Keton begründet werden, weil letzteres hierbei unangegriffen bleibt[2].

Durch Natrium und Alkohol werden die $\alpha\,\beta$-ungesättigten in die zugehörigen gesättigten sekundären Alkohole übergeführt[3,4]:

```
          R                       R
          C                       CH
    H2C       CH            H2C       CH2
    H2C       CO   + 4H =   H2C       CH·OH  .
          CH2                     CH2
```

Die Ketone, deren Doppelbindung sich nicht in $\alpha\beta$-Stellung, sondern entfernter vom Carbonyl befindet, werden dagegen bei der Reduction nur an der Carbonylgruppe verändert, die Doppelbindung bleibt intact:

```
          CH3                        CH3
          |                          |
          CH                         CH
    H2C       CO               H2C       CH·OH
    H2C       CH2   ———→       H2C       CH2   ;
          CH                         CH
          |                          |
          C                          C
    H2C       CH3              H2C       CH3
```

vgl. Reduction des Dihydrocarvons zum Dihydrocarveol S. 923, 928.

---

[1] Harries u. Kaiser, Ber. 31, 1806 (1898). — Harries, Ber. 32, 1315 (1899). — Harries u. Kaiser, Ber. 32, 1320 (1899).

[2] Harries u. Röder, Ber. 32, 3357 (1899).

[3] Wallach u. Schrader, Ann. 279, 377 (1894).

[4] Knoevenagel, Ann. 297, 113 (1897).

Verhalten bei der Oxydation. Im ganzen ist die Oxydation ungesättigter Ketone der hydroaromatischen Reihe verhältnissmässig wenig — desto häufiger bei denen der Terpenreihe (Kap. 41, S. 887 ff.) — untersucht worden.

Aus **Methylcyclohexenon** entsteht zunächst mit verdünnter Permanganatlösung ein Dioxy-Methylcyclohexanon[1] (Cycloketotriose, vgl. S. 798, 815 und 817) oder bei stärkerer Oxydation γ-**Acetobuttersäure**[2]:

OH·C·CH$_3$ / H$_2$C CH·OH / H$_2$C CO / CH$_2$ ⟵ C·CH$_3$ / H$_2$C CH / H$_2$C CO / CH$_2$ ⟶ CO·CH$_3$ / H$_2$C / H$_2$C COOH / CH$_2$.

Verhalten gegen Hydroxylamin. Während die gesättigten Ketone der Hexamethylenreihe normale Oxime geben, reagiren die **ungesättigten** je nach den Bedingungen mit 1 oder 2 Mol. Hydroxylamin.

Bei der Umsetzung **mit einem Molecül Hydroxylamin** entstehen bisweilen **stereoisomere Oxime**[3], welche in einer alkalistabilen und einer säurestabilen Form beobachtet wurden.

Besonders eigenartig ist das Verhalten derjenigen Ketone, welche die doppelte Bindung im Ring in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe besitzen, bei der Behandlung **mit 2 Mol. Hydroxylamin.** Es werden hierbei durch Oximbildung und gleichzeitige Anlagerung von Hydroxylamin an die doppelte Bindung die sogenannten **Oxaminooxime**[4] gewonnen — eine Körperklasse, welche bisher in der Fettreihe garnicht, der aromatischen in einigen wenigen Vertretern bekannt geworden ist:

CH / RC CO / H$_2$C CH$_2$ / CHR $+ 2NH_2 \cdot OH =$ HN·OH / CH$_2$ / RC C=N·OH / H$_2$C CH$_2$ / CHR $+ H_2O$.

Unter den Terpenketonen giebt es einige Repräsentanten, welche eine $\alpha\beta$-Doppelbindung in der **Seitenkette** enthalten. Diese bilden keine Oxaminooxime, sondern lagern nur 1 Mol. Hydroxylamin unter Bildung von **Oxaminoketonen** an:

---

[1] Harries, Ber. **35**, 1176 (1902).

[2] Hagemann, Ber. **26**, 876 (1893).

[3] Bredt u. Rübel, Ann. **299**, 160 (1898). — Harries u. Jablonski, Ber. **31**, 1388 (1898). — Knoevenagel u. Goldsmith, Ber. **31**, 2465 (1898).

[4] Wallach, Ann. **277**, 125 (1893). — Tiemann, Ber. **30**, 251 (1897). — Harries, Ber. **32**, 1315 (1899). — Knoevenagel, Ann. **303**, 224 (1899). — Tiemann u. Tigges, Ber. **33**, 2960 (1900).

```
        CH3                              CH3
        |                                |
        CH                               CH
  H2C /    \ CH2                   H2C /    \ CH2
  H2C \    / CO  + H2N·OH  =       H2C \    / CO   .
        C                                CH
        ‖                                |
        C                                C—NH·OH
      /   \                            /   \
   CH3     CH3                      CH3     CH3
    Pulegon                      Pulegonhydroxylamin
```

Interessant ist das Verhalten dieser Oxaminooxime und Oxaminoketone **bei der Oxydation**. Solche Oxaminooxime, bei denen sich die Hydroxylamingruppe an ein **secundäres Kohlenstoffatom** angelagert hat, liefern hierbei farblose Dioxime:

```
      R                        R                         R
      C                        CH                        CH
 HC //  \ CO     HO·HN·HC /  \ C:N·OH     HO·N:C /  \ C:N·OH
 H2C \  / CH2  →      H2C \  / CH2      →    H2C \  / CH2     .
      CH                       CH                        CH
      R                        R                         R
```

Diejenigen aber, bei welchen die Hydroxylamingruppe an ein **tertiäres Kohlenstoffatom** getreten ist, gehen in wahre Nitrosoverbindungen, welche ihre Lösungen sehr charakteristisch blau färben, über:

```
      R                 R                       R
      C                 C·NH·OH                 C·NO
 H2C /  \\ CH     H2C /  \ CH2            H2C /  \ CH2
 H2C \  / CO  →   H2C \  / C:NOH    →     H2C \  / C:NOH   ;
      CH2               CH2                     CH2

        CH·CH3                           CH·CH3
  H2C /    \ CH2                   H2C /    \ CH2
  H2C \    / CO        ——→         H2C \    / CO    .
        CH                               CH
        |                                |
        C·NH·OH                          C·NO
      /   \                            /   \
   CH3     CH3                      CH3     CH3
```

Auf Grund dieser Eigenschaften lassen sich die Oxaminooxime und Oxaminoketone mit Erfolg zu Constitutionsbestimmungen für Ketone der Terpenreihe verwenden (vgl. S. 925).[1]

---

[1] Harries u. Jablonski, Ber. 31, 1383 (1898).

Auch die Semicarbazone[1] treten häufig anscheinend in stereomeren Modificationen auf; es ist aber noch nicht erwiesen, dass diese Erscheinung auf einer Stickstoffisomerie wie diejenige der Oxime beruht.

Die Verbindungen mit Phenylhydrazin sind oft wenig erfreuliche Syrupe.

Natriumbisulfit eignet sich nicht zur Isolirung der αβ-ungesättigten Ketone, da dieselben sich leicht zu Sulfonsäuren mit diesem Reagens verbinden, z. B.:

```
         CR                          CR·SO3Na
       //  \                        /     \
   H2C      CH                  H2C        CH2
    |        |   + HSO3Na  =     |          |      .
   H2C      CO                  H2C        CO
       \  /                        \      /
        CH2                          CH2
```

Halogen wird leicht addirt unter Bildung von Dihalogeniden, die indessen häufig sehr zersetzlich sind; so zerfällt das Dibromid des Methylcyclohexenons[2] sofort in m-Kresol und Bromwasserstoff:

```
CH2—C(CH3)Br—CHBr            CH—C(CH3)═CH
|              |      ——>    ‖          |     + 2BrH.
CH2—CH2————————CO            CH—CH═════C·OH
```

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid[3]. Bei der Behandlung der Cyclohexenone mit Phosphorpentachlorid gelingt es vorübergehend, das Carbonylsauerstoffatom durch zwei Chloratome zu ersetzen; es entstehen Tetrahydrodichlorbenzole:

```
        CH                         CH
      //  \                      //  \
  R·C      CO                R·C      CCl2
    |       |      ———>        |       |
  H2C      CH2               H2C      CH2 ,
      \  /                       \  /
       CHR                        CHR
```

welche äusserst unbeständig sind. Sie lassen sich nicht isoliren und gehen unter Salzsäureabspaltung zum Theil schon in der Kälte in Dihydromonochlorbenzole über, welche unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wieder in die Ausgangs-Cyclohexenone zurückverwandelt werden (vgl. S. 800).

Einige αβ-ungesättigte Ketone der Terpenreihe gehen auch mit Schwefelwasserstoff Verbindungen ein im Verhältniss von 2 Mol. Keton auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff; z. B. bildet das Carvon $C_{10}H_{14}O$ die Verbindung: $C_{10}H_{15}O \cdot S \cdot OC_{10}H_{15}$. — Es scheint die Gruppe HC═C—CO (mit R am mittleren C) hierzu besonders befähigt zu sein. Bei den hydroaromatischen Ketonen sind solche Produkte noch nicht beobachtet worden.

---

[1] Wallach, Ber. **28**, 1955 (1895). — Tiemann, Ber. **31**, 1736 (1898). — Knoevenagel u. Goldsmith, Ber. **31**, 2474 (1898).

[2] Knoevenagel u. Klages, Ann. **281**, 98 (1894).

[3] Klages u. Knoevenagel, Ber. **27**, 3020 (1894).

Beim Kochen mit Kalilauge erleiden die Cyclohexenone Autocondensationen; die entstehenden Körper sind als Monoketone charakterisirt worden[1]:

$$2\left(\begin{array}{c} \text{CR} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ | \qquad | \\ \text{RHC} \quad \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array}\right) = \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{RC} \quad \text{CO} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \\ \text{CH} \\ \text{R} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CR} \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \text{C} \quad \text{CH}\cdot\text{R} \\ \text{CH}_2 \end{array}.$$

Die Cyclohexenone mit doppelter Bindung im Kern lagern nicht Natriummalonsäureester an, wohl aber Pulegon (vgl. S. 921).

Einzelne Glieder. ***1-Methylcyclohexen (1)-on (3)***

$$CH_3\cdot C\begin{array}{l}\nearrow CH-CO \\ \searrow CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CH_2$$ [2] ist zuerst durch Condensation von Natracetessigester mit Methylenjodid, dann von Acetessigester mit Formaldehyd in Gegenwart einer geringen Menge Piperidin und darauffolgende Verseifung des entstandenen cyclischen Ketonsäureesters (vgl. S. 745—746, 856—857) erhalten worden. Es bildet eine leichtbewegliche, stark lichtbrechende, holzig ätherisch riechende Flüssigkeit. Im Holztheer wurde ein Isomeres davon aufgefunden[3] (vgl. S. 752).

Die stereoisomeren Oxime des 1-Methylcyclohexen(1)-ons(3) schmelzen bei 63° bezw. 89°, das Oxaminoxim bei 88°.

1.3-Dimethylcyclohexen (6)-on (5) $CH_3\cdot C\begin{array}{l}\nearrow CH-\!\!-\!\!-CO \\ \searrow CH_2\cdot CH(CH_3)\end{array}\!\!>CH_2$ [4] entsteht aus Acetessigester und Acetaldehyd auf analoge Weise. Sein Dibromid geht leicht unter Bromwasserstoffabspaltung in symm. Xylenol über. Das Keton entsteht auch aus Dihydrocollidindicarbonsäureester (s. d.) beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr.

Die wegen ihrer Beziehungen zu den natürlichen Terpenen interessantesten Glieder dieser Gruppe sind das ***1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexen (6)-on (5)*** $CH_3\cdot C\begin{array}{l}\nearrow CH-CO \\ \searrow CH-CH\cdot CH(CH_3)_2\end{array}\!\!>CH_2$ [5] (aus Acetessigester und Isobutyraldehyd), welches bei der Reduction in symmetrisches Menthon und dessen Dibromid in symmetrisches Carvacrol übergeht (sein Oxaminoxim schmilzt bei 105°), und besonders das ***1-Methyl-4-Metho-***

---

[1] Knoevenagel u. Reinecke, Ber. **32**, 418 (1899).

[2] Hagemann, Ber. **26**, 876 (1893). — Knoevenagel, Ber. **26**, 1085 (1893). — Knoevenagel u. Klages, Ann. **281**, 97 (1894). — Harries u. Jablonski, Ber. **31**, 1383 (1898).

[3] Béhal, Compt. rend. **126**, 46 (1898).

[4] Hantzsch, Ann. **215**, 25 (1882). Ber. **18**, 2582 (1885). — Knoevenagel u. Klages, Ann. **281**, 111 (1899). — Vgl. auch Béhal, Bull. [3] **25**, 242 (1901).

[5] Knoevenagel, Ann. **288**, 328, 357 (1896); **297**, 113 (1897). — Harries u. Mattus, Ber. **32**, 1342 (1899).

äthylcyclohexen (2)-on (3) [**Δ^1-Menthenon(3)**] $CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH-CO}{\diagdown CH_2-CH_2}\!\!>CH\cdot CH\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_3}{\diagdown CH_3}$ [1], dessen Bereitung auf dem S. 746 angedeuteten Wege aus Methylcyclohexenoncarbonsäureester erfolgt.

Zu den wichtigeren Körpern dieser Gruppe gehört ferner das **Isoacetophoron**[2] [*1.1.3-Trimethylcyclohexen(4)-on(5)*] $(CH_3)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2-C\cdot CH_3}{\diagdown CH_2-CO}\!\!>CH$, dessen Entstehung aus Aceton und Kalk und dessen Synthese S. 745 schon erwähnt wurde.

Es liefert zwei Oxime vom Schmelzpunkt 75° und 100°, die möglicherweise stereoisomer sind.

Bei der Oxydation des Isoacetophorons wird durch Aufspalten des Ringes zunächst eine Säure $C_9H_{41}O_4$, dann eine Säure $C_8H_{14}O_3$ gebildet, welche weiter in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure und Kohlensäure zerfällt:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>C<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO\cdot COOH}{CH_2\cdot CO\cdot CH_3} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>C<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot COOH}{CH_2\cdot CO\cdot CH_3} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>C<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot COOH}{COOH}$$

Die bisher aufgeführten ungesättigten Ketone sind Tetrahydrobenzol-Derivate, die eine Carbonylgruppe im Ringe enthalten. Tetrahydrirte Benzole mit der Carbonylgruppe in der Seitenkette sind deshalb besonders beachtenswerth, weil zu ihnen das natürliche Veilchenaroma Iron und sein künstliches Isomeres, das Jonon, gehört.

Als einfachster, bisher dargestellter Vertreter dieser Körpergruppe ist das **Acetylmethyltetrahydrobenzol**[3], *1-Methyl-2-Aethanoylcyclohexen 1*

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$$

zu nennen, welches aus Diacetylpentan durch Wasseraustritt entsteht (vgl. die Gleichung auf S. 746) und ein pfefferminzartig riechendes Oel bildet.

Iron[4], das riechende Princip der Iriswurzel („Veilchenwurzel") und wahrscheinlich auch der Veilchenblüthen besitzt die

[1] Callenbach, Ber. **30**, 639 (1897).

[2] Kerp, Ann. **290**, 123 (1896). — Knoevenagel u. Fischer, Ann. **297**, 134 (1897). — Bredt u. Rübel, Ann. **299**, 160 (1898). — Kerp u. Müller, Ann. **299**, 193 (1898).

[3] Kipping u. Perkin, Journ. Soc. **57**, 16 (1890).

[4] Tiemann u. Krüger, Ber. **26**, 2675. — Vgl. auch de Laire u. Tiemann, Ber. **26**, 2010 (1893). — Haarmann u. Reimer, Ber. **27 Ref.**, 282, 319 (1894). — Tiemann u. Krüger, Ber. **28**, 1754 (1895). — Tiemann, Ber. **31**, 808 (1898).

Formel $C_{13}H_{20}O$; es ist optisch rechtsdrehend und wurde als ein Methylketon charakterisirt.

Mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt, bildet es das Iren, einen Kohlenwasserstoff:

$$C_{13}H_{20}O \longrightarrow C_{13}H_{18}.$$

Bei der Oxydation liefert Iren zuerst Trioxydehydroiren (Dehydroirenoxylacton):

$C_{13}H_{18} \longrightarrow C_{13}H_{16}O_3$,	weiter:
$C_{13}H_{14}O_5 \swarrow$	Iregenondicarbonsäure
$C_{13}H_{12}O_7$	Iregenontricarbonsäure
$C_{12}H_{12}O_6$	Joniregentricarbonsäure,

deren Ammoniaksalz bei der Destillation in

$C_{12}H_{11}NO_4$ Joniregentricarbonsäureimid

übergeht; das Silbersalz dieses Imids aber wird bei der trockenen Destillation in

$C_{11}H_{11}NO_2$ Dimethylhomophtalsäureimid

verwandelt, einen Körper bekannter Constitution[1]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C(CH_3)_2\cdot CO \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CO\text{——}NH \end{array}\right. .$$

Aus diesem letzten Abbauprodukt lassen sich Rückschlüsse auf die Constitution der übrigen Oxydationsprodukte und des Irons selbst ziehen:

CH₃ CH₃ / C / HC CH·CH=CH·CO·CH₃ / HC CH·CH₃ / CH₂

Iron

⟶

CH₃ CH₃ / C CH / HC CH CH / HC CH C·CH₃ / CH₂ CH

Iren

⟶

CH₃ CH₃ / C CH / HC C CH / HC C C·CH₃ / CH₂ CH

Dehydroiren
(hypothetisches Zwischenprodukt)

⟶

CH₃ CH₃ / C CH / OC C CH / O C C·CH₃ / OH·CH₂·CH CH

Trioxydehydroiren
(Dehydroirenoxylacton)

⟶

---

[1] GABRIEL, Ber. **20**, 1198 (1887).

$(CH_3)_2C(CO_2H)\cdot C_6H_2(CO\cdot CO_2H)(CH_3)$ ⟶ $(CH_3)_2C(CO_2H)(CO\cdot CO_2H){>}C_6H_3\cdot CO_2H$ ⟶

Iregenondicarbonsäure — Iregenontricarbonsäure

$(CH_3)_2C(CO_2H)\cdot{>}C_6H_3\cdot CO_2H$ (mit CO_2H) ⟶ $NH{<}^{CO-C(CH_3)_2}_{CO-}{>}C_6H_3\cdot CO_2H$ ⟶ $NH{<}^{CO\cdot C(CH_3)_2}_{CO-}{>}C_6H_4$

Joniregentricarbonsäure — Imid — Dimethylhomophtalsäureimid

Nachdem Tiemann und Krüger durch diese scharfsinnige Interpretation die Constitution des werthvollen Riechstoffes aufgeklärt hatten, konnten sie an eine synthetische Bereitung denken. Mit künstlerischem Griff schlugen sie einen Weg ein, welcher sie zu zwei dem Iron isomeren Ketonen $C_{13}H_{20}O$ führte, die den Geruch der blühenden Veilchen zeigen und von dem natürlichen Veilchenketon sich nur durch die Stellung einer Doppelbindung unterscheiden. Das künstliche Veilchenaroma, Jonon genannt, entsteht durch Synthese aus dem Citral (vgl, S. 756), welches sich reichlich in dem wohlfeilen „Lemongras-Oel“ findet.

Durch Condensation des Citrals mit Aceton wird zuerst ein aliphatisches ungesättigtes Keton $C_{13}H_{20}O$ gebildet, das **Pseudojonon**:

$$CH_3\cdot \underset{CH_3}{C}{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}{=}CH\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3\cdot \underset{CH_3}{C}{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Letzteres lässt sich durch Kochen mit Schwefelsäure in ein cyclisches Produkt überführen, das **Jonon**[1] $C_{13}H_{20}O$ (isomer dem Iron $C_{13}H_{20}O$), welches in zwei durch Lage der doppelten Bindung unterschiedenen Formen auftritt, dem α- und **β-Jonon.** Das α-Jonon entsteht als Hauptprodukt der Isomerisirung des Pseudojonons mit verdünnter, das β-Jonon mit concentrirterer Schwefelsäure.

Die Autocondensation des Pseudojonons („Invertirung“) kann man sich derart erklären, dass man zuerst doppelte Wasseranlagerung und darauf Wiederabspaltung von Wasser im Sinne des folgenden Schemas annimmt:

---

[1] Tiemann u. Krüger, Ber. **26**, 2693 (1893). — Haarmann u. Reimer, Ber. **27 Ref.**, 319, 768 (1894). — Tiemann, Ber. **31**, 808, 867, 1736, 2813 (1898); **32** 827 (1899). — Tiemann u. Schmidt, Ber. **33**, 3708 (1900).

CH_3 CH_3
C
HC $CH—CH=CH·CO·CH_3$
H_2C $C·CH_3$
CH_2

→

CH_3 CH_3
C OH H
H_2C $CH—CH=CH·CO·CH_3$
H_2C $C·CH_3$
CH OH
H

CH_3 CH_3
C
H_2C $CH·CH=CH·CO·CH_3$
H_2C $C·CH_3$
CH
α-Jonon

oder

CH_3 CH_3
C
H_2C $C·CH=CH·CO·CH_3$
H_2C $C·CH_3$
CH_2
β-Jonon

Die Trennung der beiden Jonone beruht auf der verschiedenen Zersetzlichkeit ihrer hydrosulfonsauren Salze durch Wasserdampf, wobei nur das β-Jonon übergetrieben wird und das hydrosulfonsaure Salz des α-Jonons zurückbleibt. Die hydrosulfonsauren Salze entstehen leicht beim Behandeln von Rohjonon mit Alkalibisulfitlösung (vgl. S. 824) und werden durch Alkali wieder zerlegt.

Die Abbauprodukte der Oxydation bestätigen diese Formeln in jeder Beziehung:

I. **Directe Oxydation des α-Jonons:**

CH_3 CH_3
C
H_2C OC CH
O OH
H_2C C
CH CH_3
Oxyjonolacton

→

CH_3 CH_3
C
H_2C $CH·CO_2H$
H_2C $CO·CH_3$
COOH
hypothetisches Zwischenglied

CH_3 CH_3
C
H_2C CH_2
H_2C $CO·CH_3$
COOH
Isogeronsäure

→

CH_3 CH_3
C
H_2C CH_2
H_2C COOH
COOH
as. ββ-Dimethyladipinsäure

CH_3 CH_3
C
H_2C COOH
H_2C
COOH
as. αα-Dimethylglutarsäure

→

CH_3 CH_3
C
CH_2 COOH
COOH
as. αα-Dimethylbernsteinsäure

Tabelle Nr. 70. Ungesättigte Ketone.

Summarische Formel	Name	Rationelle Bezeichnung	Aufgelöste Formel	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Brechungsindex für Na-Licht
$C_7H_{10}O$	Methylcyclohexenon[10. 11. 13]	*1-Methylcyclohexenon(3)*	$(CH_3)C$—CH_2—CH_2 ‖ | CH—CO—CH_2	200—201°	0·9726 (18·5/4°)	1·4920
$C_8H_{12}O$	Dimethylcyclohexenon[5. 10]	*1.3-Dimethylcyclohexenon (5)*	$(CH_3)C$—CH_2—$CH(CH_3)$ ‖ | CH—CO—CH_2	211°	0·9418 (20·5/4°)	1·4828
$C_9H_{14}O$	o-Methyltetrahydroacetophenon[7] . . .	*1-Methyl-2-äthanoylcyclohexen*	$(CH_3)C$—CH_2—CH_2 ‖ | CH_3·CO·C—CH_2—CH_2	205—206° (755 mm)	—	—
$C_9H_{14}O$	Isoacetophoron[1. 2. 3. 4. 10. 13. 14. 16]	*1.1.3-Trimethylcyclohexenon (5)* . .	$(CH_3)C$—CH_2—$C(CH_3)_2$ ‖ | CH—CO—CH_2	213—214° (760 mm)	0·9228 (18/4°)	1·4766
$C_9H_{14}O$	Isocampherphoron[9] . .	*1.1.2-Trimethylcyclohexenon (4)* . .	$(CH_3)C$—$C(CH_3)_2$·CH_2 ‖ | CH—CO——CH_2	217°	0·9424 (20°)	1·4846
$C_{10}H_{16}O$	Isocampher[6. 8]	*1-Methyl-3-methoäthylcyclohexenon (6)* . .	$(CH_3)C$ = CH · $CH(C_3H_7)$ | | CO—CH_2—CH_2 (?)	ca. 216°	—	—
$C_{10}H_{16}O$	Metacampher (Δ^6-m-Menthenon (5))[10] .	*1-Methyl-3-methoäthylcyclohexenon (5)* . .	$(CH_3)C$ CH_2—$CH(C_3H_7)$ ‖ | CH CO CH_2	244°	0·9890 (15/4°)	1·4890

	tetrahydrocymol [Δ^1-p Menthenon (3)][15] .	*1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexenon (3)* . .	$(CH_3)C$—CH_2—CH_2 ‖ CH—CO—$CH(C_3H_7)$	217—219°	—	—
$C_{11}H_{18}O$	Methylisobutylcyclohexenon[10]	*1-Methyl-3-methopropyl-cyclohexenon (5)* . .	$(CH_3)C$—CH_2—$CH(C_4H_9)$ ‖ CH—CO—CH_2	146—148° (22 mm)	0·9198 (21/5°)	1·4807
$C_{13}H_{22}O$	Methylhexylcyclohexenon[10]	*1-Methyl-3-hexylcyclohexenon (5)*	$(CH_3)C$—CH_2—$CH(C_6H_{13})$ ‖ CH—CO—CH_2	166—168° (22 mm)	0·9008 (21/5°)	1·4738
$C_{13}H_{20}O$	Iron[9,17]	*1.1 3-Trimethyl-2-buten-(2¹)-yloncyclohexen (5)*	CH—$C(CH_3)_2$—$CH \cdot CH$=$CH \cdot CO \cdot CH_3$ ‖ CH—CH_2——$CH(CH_3)$	144° (16 mm)	0·939 (20°)	1·5011
$C_{13}H_{20}O$	α-Jonon[9,17]	*1.1.3-Trimethyl-2-buten-(2¹)-yloncyclohexen (3)*	CH_2—$C(CH_3)_2$—$CH \cdot CH$=$CH \cdot CO \cdot CH_3$ CH_2—CH==$C(CH_3)$	126—128° (10 mm)	0·9351 (20°)	1·507
	β-Jonon[9,17]	*1.1 3-Trimethyl-2-buten-(2¹)-yloncyclohexen (2)*	CH_2—$C(CH_3)_2$—$C \cdot CH$=$CH \cdot CO \cdot CH_3$ ‖ CH_2—CH_2 —$C(CH_3)$	127—128° (10 mm)	0·946 (17°)	1·521

Citate zu der Tabelle Nr. 70: [1] Völkel, Ann. **82**, 63 (1852). — [2] Fittig, Ann. **110**, 36 (1858). — [3] Jacobsen, Ann. **146**, 103 (1868). — [4] Kachler, Ann. **164**, 79 (1872). — [5] Hantzsch, Ann. **215**, 48 (1882). — [6] Angeli u. Rimini, Ber. **29 Ref.**, 1106 (1896). — Rimini, Chem. Centralbl. **1900 I**, 857. — [7] Kipping u. Perkin, Journ. Soc. **57**, 16 (1890). — [8] Spica, Chem. Centralbl. **1901 II**, 1160 (vgl. S. 1028). — [9] Tiemann u. Krüger, Ber. **26**, 2675 (1893); **28**, 1754 (1895). — Tiemann, Ber. **30**, 251 (1897); **31**, 808, 867 1736, 2313 (1898); **32**, 827 (1899). — [10] Knoevenagel, Ber. **26**, 1085 (1893); **27**, 2347 (1894). Ann. **288**, 321 (1895). — Knoevenagel, u. Klages, Ann. **281**, 94 (1894). — Knoevenagel, Ann. **297**, 138 (1897). — [11] Hagemann, Ber. **26**, 884 (1893). — [12] Gillet, Bull de l'Acad. Roy. de Belgique [3] **27**, 120 (1894). — [13] Schiff u. Prosio, Gazz. chim. **25** [2] 77 (1895). — [14] Kerp, Ann. **290**, 123 (1896). — Kerp u. Müller, Ann. **299**, 193 (1898). — [15] Callenbach, Ber. **30**, 639 (1897). — [16] Bredt u. Rübel, Ann. **299**, 160 (1898). — [17] Haarmann u. Reimer, Ber. **27 Ref.**, 282, 319, 768 (1894). Chem. Centralbl. **1901 I**, 148, 1219; **1902 I**, 235, 445.

Das β-Jonon liefert bei der in gleicher Weise geleiteten Oxydation folgende Säuren:

β-Jonon → Geronsäure → $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure

II. Indirecte Oxydation des α-Jonons durch Ueberführung in Jonen.

Jonon → Jonen → - - -

hyp. Dehydroionen → Jongenogonsäure →

Jonegenondicarbonsäure → Jonegenalid

Jonegendicarbonsäure → Joniregentricarbonsäure → Dimethylhomophtalsäure

Die Endprodukte des Abbaus von Iren (S. 827—828) und Jonen[1], Joniregentricarbonsäure und Dimethylhomophtalsäure, sind identisch.

α- und β-Jonon können auch synthetisch aus den beiden α- und β-Cyclocitralen durch Condensation mit Aceton erhalten werden (vgl. S. 840). Im Geruch unterscheiden sich die beiden Isomeren wenig von einander, α-Jonon riecht schöner als β-Jonon.

[1] „Erschöpfende Bromirung des Jonens“: Baeyer u. Villiger, Ber. 32, 2429 (1899).

α-Jononoxim schmilzt bei 89—90°, α-Jononsemicarbazone: 107—108° bezw. 137—138°; β-Jononoxim ist ölig, β-Jononsemicarbazon schmilzt bei 148—149°.

Das Jonon hat grosse technische Bedeutnng erlangt; unter den künstlich hergestellten Riechstoffen — vgl. S. 520: Anisaldehyd, S. 522: Vanillin, S. 523: Heliotropin, S. 673: Cumarin, S. 933: Terpineol — nimmt es seiner ausgezeichneten Eigenschaften wegen die erste Stelle ein[1].

Polyhalogenirte Ketone des Cyclohexens entstehen, analog wie die S. 818—819 besprochenen polyhalogenirten gesättigten Ketone, aus Phenolen, Anilinen, arom. Oxysäuren durch Einwirkung von Chlor.

α- und ***β-Heptachlorcyclohexenone***[2] $Cl_2C\begin{matrix}\diagup CCl{=}CCl \\ \diagdown CHCl\cdot CCl_2\end{matrix}\!\!>CO$ (?), Schmelzpunkt 98°, und $ClC\begin{matrix}\diagup CHCl\cdot CCl_2 \\ \diagdown\!\!= CCl\cdot CCl_2\end{matrix}\!\!>CO$ (?), Schmelzp. 80°, werden aus m-Chloranilin in Eisessig-Chlorwasserstoff-Lösung beim Einleiten von Chlor gewonnen. Zuerst scheidet sich die α- dann die β-Verbindung aus. Aus der α-Verbindung wird durch Kaliumacetat Pentachlorphenol gebildet.

α- und ***β-Oktochlorcyclohexenon***[3] $ClC\begin{matrix}\diagup\!\!= CCl\cdot CCl_2 \\ \diagdown CCl_2\cdot CCl_2\end{matrix}\!\!>CO$ bezw. $Cl_2C\begin{matrix}\diagup CCl:CCl \\ \diagdown CCl_2\cdot CCl_2\end{matrix}\!\!>CO$ entsteht beim Sättigen von Pentachlorphenol in Eisessig mit Chlor. Schmelzpunkt 102—103° bezw. 89,5—90°.

Halogenirte Cyclohexendione, welche den drei Dioxybenzolen entsprechen, sind durch Chloriren von Brenzkatechin, Resorcin und p-Amidophenol erhalten worden. Aus Resorcin entsteht das ***1.3.3.5.5-Pentachlorcyclohexen(1)-dion (4.6)***[4], [Schmelzpunkt 92,5°, Siedepunkt 160° (25 mm)]: $\begin{matrix}CCl\cdot CO\cdot CCl_2 \\ \| \qquad\quad \diagdown \\ CH{-}CCl_2\cdot CO\end{matrix}$. Ein entsprechendes Hexachlorderivat[5] $\begin{matrix}CCl_2\cdot CO{-}CCl_2 \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CCl{=}CCl{-}CO\end{matrix}$ bildet sich beim Chloriren von 3.5-Dioxybenzoësäure. Aus Brenzkatechin, sowie aus o-Amidophenol wird ein ***Hexa-***

[1] Homologe Jonone: Haarmann u. Reimer, Chem. Centralbl. **1902** I, 285, 445.

[2] Zincke u. Schaum, Ber. **27**, 548 (1894).

[3] Benedikt u. Schmidt, Monatsh. **4**, 607 (1883). — Zincke u. Schaum, Ber. **27**, 550. — Barral, Bull. [3] **13**, 491 (1895).

[4] Stenhouse, Ann. **163**, 182 (1872). — Claassen, Ber. **11**, 1441 (1878). — Zincke, Ber. **23**, 3777 (1890).

[5] Zincke u. Fuchs, Ber. **25**, 2688 (1892).

***chlorcyclohexendion* (*1.2*)**[1]: $C_4Cl_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\|\\CO\end{smallmatrix} + 2H_2O$ gewonnen, welches wasserhaltig in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 93—94° anschiesst und wasserfrei ein allmählich erstarrendes Oel bildet, das unter 60 mm Druck bei 199° siedet. Durch Zinnchlorür wird es zu Tetrachlorbrenzkatechin $\begin{smallmatrix}CCl{=}CCl{-}COH\\|\qquad\qquad\|\\CCl{=}CCl\cdot COH\end{smallmatrix}$ reducirt; mit Soda erleidet es ähnliche Umwandlungen wie die S. 819 geschilderten Verbindungen (vgl. S. 27), indem sich dabei Hexachlorcyclopentenoxycarbonsäure $C_6H_2Cl_6O_3$ bildet. Endlich sei das ***Hexachlorcyclohexendion* (*1.4*)**[2] genannt, welches aus salzsaurem p-Amidophenol durch Chlor entsteht:

$$C_6H_4(NH_2)(OH) \longrightarrow CO\langle\begin{smallmatrix}CCl_2{-}CCl_2\\CCl{=}CCl\end{smallmatrix}\rangle CO,$$

bei 89° schmilzt und im Vacuum unzersetzt siedet. Mit trockenem Ammoniakgas setzt es sich zu einem Amin um: $OC\langle\begin{smallmatrix}C(NH_2){=}CCl\\CCl_2{-}CCl_2\end{smallmatrix}\rangle CO$, Schmelzp. 141—142°. Mit Methylaminlösung spaltet es sich auf zu der Verbindung $CCl_2:CCl\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$, Schmelzpunkt 126°, welche beim Erwärmen mit Baryt in $COOH\cdot CCl{=}CCl\cdot COOH$ (Dichlormaleïnsäure), $CHCl{=}CCl_2$ (Trichloräthylen) und $NH_2\cdot CH_3$ (Methylamin) zerfällt.

Als **zweifach ungesättigte Diketone** erscheinen die Chinone in ihrer jetzt meist gebräuchlichen Formulirung (vgl. S. 439), z. B.: das gewöhnliche Chinon:

$$CO\langle\begin{smallmatrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{smallmatrix}\rangle CO$$

als *Cyclohexadiëndion.* Wegen ihrer nahen Beziehungen zu zweiwerthigen Phenolen (Hydrochinonen) sind indess die Verbindungen dieser Klasse schon in der aromatischen Gruppe behandelt (S. 438 ff.).

---

[1] Zincke u. Küster, Ber. **21**, 2728 (1888); **22**, 486 (1889); **24**, 925 (1891).
[2] Zincke und Fuchs, Ann. **267**, 15 (1892).

Chinole (ungesättigte Ketonalkohole).

Im Anschluss an die ungesättigten Ketone soll eine Anzahl Verbindungen behandelt werden, welche den Gattungsnamen „Chinole" erhalten haben, da sie als Ketonalkohole angesehen werden können, die den Chinonen (als Diketone aufgefasst) entsprechen. Ihr einfachster Vertreter wäre hiernach das vom Benzochinon (Formel I) ableitbare Cyclohexadiënonol (Formel II) — ein Isomeres des Hydrochinons (Formel III):

I. CO / HC=CH, HC=CH / CO   II. CH(OH) / HC=CH, HC=CH / CO   III. C(OH) / HC, CH, HC, CH / C(OH),

welches indessen bislang nicht bekannt geworden ist und sich — wenn überhaupt existenzfähig — vermuthlich durch Wanderung des neben der Hydroxylgruppe befindlichen Wasserstoffatoms äusserst leicht in Hydrochinon (S. 421) umlagern würde. Beständig sind dagegen solche Glieder der Gruppe, welche an Stelle dieses Wasserstoffatoms eine Seitenkette enthalten, also tertiäre Ketonalkohole sind, wie:

CH_3 OH / C / HC=CH, HC=CH / CO.

Die Kenntniss der einkernigen Vertreter von diesem Typus verdankt man neueren Untersuchungen. Von ZINCKE und von AUWERS wurden im Verlaufe ihrer umfassenden Studien über Halogenirungsprodukte der Phenole halogenirte Chinole gewonnen; BAMBERGER glückte die Darstellung der halogenfreien Chinole, an denen die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der Gruppe festgestellt werden konnten.

Man kennt dreierlei Bildungsweisen der Chinole:

1. Die einfacheren Glieder entstehen nach BAMBERGER[1] durch Umlagerung von Arylhydroxylaminen vermittelst Schwefelsäure oder Alaunlösung, wobei als Zwischenprodukte Imidochinole anzunehmen sind, die dann in Chinole übergehen, z. B.:

CH_3 / Ring mit CH_3 / HN·OH ⟶ CH_3 OH / Ring mit CH_3 / NH ⟶ CH_3 OH / Ring mit CH_3 / O.

[1] Ber. 33, 3615 ff. (1900).

2. Halogenirte Chinole werden erhalten, wenn man nach ZINCKE[1] die entsprechenden halogenirten Phenole mit starker Salpetersäure erhitzt. Als Zwischenprodukte bilden sich dabei, wie AUWERS[2] fand, stickstoffhaltige Körper, die sowohl beim Erhitzen für sich wie in indifferenten Lösungsmitteln Chinole liefern und entweder als Salpetrigsäureester der Chinole oder als Nitroketone aufgefasst werden können, z. B.:

CH_3 — (NO·O· bezw. O_2N) CH_3 — OH CH_3

Br Br / OH — Br Br / O — Br Br / O

Dibromparakresol → → Dibrommethylchinol.

3. Die gleichen Chinole, wie nach 2., lassen sich gewinnen, wenn man halogenirte Phenole in Eisessig auflöst und sie mit gasförmigen Stickoxyden behandelt. Diese Methode ist bisher noch wenig ausgearbeitet worden.

Eigenschaften der Chinole. Charakteristisch für die Chinole ist die Leichtigkeit, mit welcher sie sich zu einwerthigen Phenolen reduciren lassen. Reductionsmittel hierfür sind Zinkstaub und Essigsäure, schweflige Säure, Eisenvitriol und Soda u. a. m.:

HO CH_3 / O → OH CH_3 / H OH → CH_3 / OH.

Bemerkenswerth ist aber, dass auch Bromwasserstoff und Phosphorpentabromid in gleicher Weise reduciren.

Die Reduction durch Bromwasserstoff lässt sich in folgender Weise interpretiren:

OH CH_3 / O + 2 HBr = OH CH_3 / H OH + 2 Br = CH_3 / OH + 2 Br + H_2O.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid wird indessen das Hydroxyl des Chinols zuerst durch Brom ersetzt, und der hierbei gebildete Bromwasserstoff reducirt das Keton:

---

[1] Ber. **28**, 3121 (1895); Ber. **34**, 253 (1901). Ann. **320**, 145 (1902).
[2] AUWERS, Ber. **30**, 755 (1897); **32**, 3440 ff. (1899); **35**, 443 (1902). Ann. **302**, 153 (1898).

OH CH₃ → Br CH₃ → Br CH₃ / H OH → CH₃ / OH

Im Allgemeinen verhalten sich die Chinole gegen Alkalien wie schwache Säuren; die Hydroxylgruppe ist leicht nachzuweisen, da sie sich in Monoacetate und Monobenzoate überführen lassen. Weniger ausgeprägt ist die Ketonnatur bei den zweifach in Orthostellung substituirten Körpern, während es bei einfacheren Repräsentanten gelungen ist, Condensationsprodukte mit Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid zu gewinnen; die entstehenden Condensationsprodukte unterscheiden sich indess von den normalen Chinol-Hydrazonen bezw. -Semicarbazonen, deren Bildung man zunächst erwarten sollte, in ihrer Zusammensetzung durch den Mindergehalt der Elemente eines Wassermolecüls und sind als aromatische Azokörper:

CH_3 — $N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ CH_3 — $N:N\cdot CO\cdot NH_2$

erkannt worden[1].

Besonders interessant sind die **Verschiebungen von Substituenten**, welche in dieser Gruppe bei Reactionen beobachtet wurden, die einen Uebergang der hydroaromatischen Chinole in aromatische Verbindungen bewirken. So kann sowohl das in Parastellung zur Ketongruppe befindliche Methyl wie auch das Hydroxyl an das benachbarte Kohlenstoffatom wandern, wodurch im ersten Falle Hydrochinone, welche die Seitenketten anders als der Ausgangskörper gruppirt enthalten, im zweiten Falle Derivate des Resorcins entstehen (Bamberger).

Die erste Umlagerung (Formel II : I) wird durch wässerige Schwefelsäure bewirkt:

I. OH, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot$, OH ← II. OH CH_3, $CH_3\cdot$, O → III. CH_3, $\cdot OC_2H_5$, $CH_3\cdot$, OC_2H_5.

Die zweite (Formel II : III) findet bei der Behandlung mit alkoho-

[1] Bamberger, Ber. 35, 1424 (1902).

lischer Schwefelsäure statt, wobei die Hydroxylgruppen gleichzeitig verestert werden.

Die Neigung zur Wanderung der Alkylgruppe ist so gross, dass sogar bei halogenpersubstituirten Chinolen trotz des in dieser Hinsicht bestehenden Hindernisses in gewissen Fällen die Umlagerung unter Verdrängung eines Halogenatoms erzwungen wird (ZINCKE), z. B.:

[Formel: OH, C_2H_5, Br, Br, Br, Br, O → O, Br, C_2H_5, Br, CBr, O].

Der einfachste bekannte Repräsentant dieser Gruppe ist das **2.4-Dimethylchinol**[1] [Formel: OH, CH_3, CH_3 … :O]. Dasselbe entsteht aus as-m-Xylylhydroxylamin mit verdünnter Schwefelsäure zunächst in Form seines Hydrats. Dieses bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 53—54° und geht im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure in die wasserfreie Form, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 73° bis 73,5°, über.

2.6-Dibrom-4-methylchinol[2] [Formel: CH_3, OH, Br, Br … :O] krystallisirt in diamantglänzenden, zwillingsartig verwachsenen Prismen vom Schmelzp. 134,5° aus Eisessig. Beim Verreiben des o,o-Dibrom-p-Kresols mit conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) entsteht zuerst das Nitroketon [Formel: CH_3, NO_2, Br, Br … :O] (Schmelzpunkt 62—65°), welches durch Wasser in Bromnitrokresol [Formel: CH_3, NO_2, OH, Br], durch Eisessig bei 40—50° in obiges Chinol umgewandelt wird.

Ein Abkömmling des vollständig bromirten p-Kresols ist das **Pentabrom-4-methylchinol**[3] [Formel: $BrCH_2$, OH, Br, Br, Br, Br … :O], welches in säulenförmigen Krystallen oder kleinen Romboëdern vom Schmelzpunkt 195° krystallisirt. Man gelangt zu ihm, wenn man Tribrom-p-kresol mit überschüssigem Brom 3—4 Stunden im Einschlussrohr

---

[1] BAMBERGER u. BRADY, Ber. **33**, 3642 (1900).
[2] AUWERS, Ber. **35**, 455 (1902).
[3] ZINCKE u. WIEDERHOLD, Ann. **320**, 218 (1902).

erhitzt und das so entstandene Tetrabrom-p-kresolpseudobromid

$Br \cdot CH_2$ [Ring mit Br, Br / Br, Br] OH mit conc. Salpetersäure erhitzt.

Das hier erwähnte Tetrabrom-p-kresolpseudobromid gehört einer Klasse von Körpern an, welche von AUWERS in der Reihe des Pseudocumenols entdeckt[1] und eingehend untersucht sind. Sie sind besonders dadurch ausgezeichnet, dass das Brom der Seitenkette mit ungewöhnlicher Leichtigkeit ausgetauscht wird, und dass sie in Alkalien meist nicht löslich sind. Mit Rücksicht auf dieses für wahre Phenolderivate auffällige Verhalten werden sie von AUWERS als „Pseudophenole" bezeichnet. Man kann für ihre Formulirung ausser der Phenolformel I auch die Ketonformel II in Betracht ziehen:

I: CH_2Br; Br—, —Br; Br—, —Br; OH

II: H, CH_2Br; C; Br—C, C—Br; Br—C, C—Br; CO.

Nach Formel II würden sie der hydroaromatischen Gruppe angehören; da indess ihr Zusammenhang mit der aromatischen Gruppe zweifellos enger ist, so ist hier von ihrer eingehenderen Behandlung Abstand genommen.

IV. Aldehyde.

Von der wichtigen und interessanten Gruppe der hydroaromatischen Aldehyde sind bis jetzt wissenschaftlich nur wenige Repräsentanten und zwar nur solche mit Doppelbindungen genau untersucht worden.

Die Bedeutung, welche die hydroaromatischen Aldehyde in technischer Beziehung besitzen, geht am besten aus der Anzahl Patente[2], welche die synthetische Darstellung derselben bezwecken, hervor. Die werthvollen Riechstoffe Jonon und Iron können nämlich als Condensationsprodukte der dem Citral isomeren Trimethyltetrahydrobenzaldehyde (Cyclocitrale, vgl. S. 760) mit Aceton aufgefasst werden:

CH_3 CH_3; C; HC, CH·CHO; HC, C·CH_3; CH_2

Trimethyltetrahydrobenzaldehyd des Irons

CH_3 CH_3; C; H_2C, CH·CHO; H_2C, C·CH_3; CH.

Trimethyltetrahydrobenzaldehyd des α-Jonons

---

[1] AUWERS, Ber. **28**, 2888 (1895).

[2] KRAUTH, Chem. Centralbl. **1899 II**, 927, 928. — STREBEL, Chem. Centralbl. **1900 I**, 1177. — HAARMANN u. REIMER, Chem. Centralbl. **1901 II**, 716.

Die Isomerisirung des Citrals zu Cyclocitral, bei welcher zwei Isomere entstehen, gelingt auf verschiedenen Wegen:

Erstens lässt sich Citral mit primären Aminen zu Produkten condensiren, aus denen durch concentrirte Säuren cyclische Aminderivate gewonnen werden; letztere lassen sich dann spalten in Amine und Cyclocitral:

$$(CH_3)_2C{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{CH_3}{C}{=}CH{\cdot}CHO \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{CH_3}{C}{=}CH{\cdot}CH{:}NR$$

(Ring: $C(CH_3)_2$, H_2C, H_2C, CH_2, $C{\cdot}CH{:}NR$ = $C{\cdot}CH_3$) $\longrightarrow$ (Ring: $C(CH_3)_2$, H_2C, H_2C, CH_2, $C{\cdot}CHO$ = $C{\cdot}CH_3$)

β-Cyclocitral

Zweitens kann Citral mit Cyanessigsäure combinirt und die so gebildete Citrylidencyanessigsäure dann durch Behandlung mit Schwefelsäure isomerisirt werden:

(Ring: $C(CH_3)_2$, HC, H_2C, CH_2, $CH{\cdot}CH{=}C(CN){-}CO{\cdot}OC_2H_5$, $C{\cdot}CH_3$) $\longrightarrow$ (Ring: $C(CH_3)_2$, H_2C, H_2C, CH_2, $C{\cdot}CH{=}C(CN){-}CO{\cdot}OC_2H_5$ = $C{\cdot}CH_3$)

Aus diesem cyclischen Cyanessigsäurederivat wird beim Behandeln mit Alkali der **Trimethyltetrahydrobenzaldehyd** (***Trimethyl-Methylalcyclohexen*** oder **Cyclocitral**) abgespalten. Er existirt wie das Jonon in zwei isomeren Formen, von denen bisher aber nur das **β-Cyclocitral**[1] in reinem Zustande isolirt wurde; sie lassen sich folgendermassen formuliren (vgl. S. 760 die Erklärung ihrer Bildung):

(Ring: $C(CH_3)_2$, H_2C, H_2C, CH = $C{\cdot}CH_3$, $CH{\cdot}CHO$)
α-Cyclocitral

(Ring: $C(CH_3)_2$, H_2C, H_2C, CH_2, $C{\cdot}CHO$ = $C{\cdot}CH_3$)
β-Cyclocitral

β-Cyclocitral ist ein farbloses Oel, siedet unter 10 mm Druck bei

[1] Tiemann u. Schmidt, Ber. 33, 3719 (1900).

88—91° ($D^{15} = 0{\cdot}959$, $n_D = 1{\cdot}49715$) und riecht carvonartig. Bei der Oxydation liefert es β-Cyclogeraniumsäure (vgl. S. 854).

Ein anderer Weg zur Bereitung von Tetrahydrobenzaldehyden, der allgemeine Anwendbarkeit verspricht, wurde von Merling ausgearbeitet und ist bisher nur durch die Patentlitteratur bekannt geworden.

Er benützt die Oxymethylenverbindungen der gesättigten und ungesättigten Ketone, welche nach Claisen aus Ameisensäureester und Ketonen bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehen, z. B.:

```
                                              CH·OH
                                              ‖
(CH3)2C——CH2——CO            (CH3)2C——C——CO
   |            |       →       |            |   ;
  H2C——C(CH3)=CH             H2C—C(CH3)=CH
```

die Oxymethylen-Verbindung wird in ihr Anilid verwandelt und letzteres reducirt:

```
(CH3)2C————C=CH·NH·C6H5            (CH3)2C————CH—CH2·NH·C6H5
 H2C            CO        ————→      H2C            CH·OH          .
   C(CH3)=CH                           CH(CH3)·CH2
```

Durch Abspaltung von Wasser und darauf folgende Oxydation entsteht nun ein Trimethyltetrahydrobenzaldehyd[1], der isomer mit Cyclocitral ist:

```
(CH3)2C————C—CH2·NH·C6H5            (CH3)2C————C·CHO
 H2C           CH          ————→      H2C           CH .
   CH(CH3)·CH2                          CH(CH3)·CH2
```

Sein Acetoncondensationsprodukt:

```
(CH3)2C————C·CH:CH·CO·CH3
 H2C            CH
   CH(CH3)·CH2
```

— ein dem Jonon isomerer Körper — riecht nach Veilchen.

Eine Reihe homologer Aldehyde sind auf diesem Wege aus Cyclohexenonen und Cyclohexanonen dargestellt worden.

Einen **Dihydrobenzaldehyd**[2] (*Methylalcyclohexadiën*) $C_6H_7{\cdot}CHO$ entdeckten Einhorn und Eichengrün, als sie das Anhydroecgonin-dibromid, einen Abkömmling des Cocaïns (vgl. dieses), mit Soda behandelten; es findet hierbei Kohlensäureentwickelung und Abspaltung von Methylamin statt. Der Dihydrobenzaldehyd bildet ein farbloses, lichtempfindliches Oel von intensiv stechendem Geruch und siedet bei 121° bis 122° unter 120 mm Druck; sein specifisches Gewicht beträgt 1,0327 bei 0°. Er zeigt alle Eigenschaften eines fetten Aldehyds, indem er

---

[1] Höchster Farbwerke, Chem. Centralbl. **1901 II**, 248, 796; **1902 I** 385.

[2] Einhorn u. Eichengrün, Ber. **23**, 2870 (1890). — Einhorn, Ber. **26**, 454 (1893). — Ciamician u. Silber, Ber. **29**, 492 (1896). — Willstätter, Ber. **29**, 393 (1896).

mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Natriumbisulfit gut charakterisirte Derivate bildet und FEHLING'sche Lösung bei Wasserbadtemperatur reducirt. Durch Permanganat wird er in der Kälte sofort zu Benzoësäure, durch vorsichtige Behandlung mit Silberoxyd zu einer Dihydrobenzoësäure oxydirt, die möglicherweise die doppelten Bindungen in $\Delta^{1.3}$-Stellung besitzt.

Da man bei dieser gelinden Oxydation keine Umlagerung der doppelten Bindungen anzunehmen genöthigt ist, kann man bei Annahme der Dihydrobenzoësäure (vgl. S. 859) als $\Delta^{1.3}$-Verbindung für den Dihydrobenzaldehyd folgende Formel aufstellen:

```
          CH2
        /    \
   H2C        C·CHO
    |         ||
   HC         CH
     \\      /
        CH
```

Der Uebergang des Anhydroecgonindibromids in Dihydrobenzaldehyd ist nach WILLSTÄTTER[1] so zu erklären, dass sich erst als Zwischenprodukt ein Cycloheptadiënon bildet, welches alsbald in Methylal-Cyclohexadiën umgelagert wird.

V. Hydroaromatische Carbonsäuren.

Die allgemeinen Darstellungsmethoden dieser Verbindungen wurden bereits S. 741—743, 745—746, 748—750 behandelt.

Allgemeine Charakteristik.

In ihren Reactionen verhalten sich die gesättigten Carbonsäuren ähnlich wie die aliphatischen Säuren mit entsprechender Kohlenstoffzahl bezw. entsprechender gegenseitiger Stellung der Carboxylgruppen. Die Hexahydrobenzoësäure gleicht der Capronsäure oder Oenanthylsäure und besitzt einen ranzigen Geruch. Die Hexahydrophtalsäure kann man der Bernsteinsäure, die Hexahydroisophtalsäure der Glutarsäure und die Hexahydroterephtalsäure endlich der Adipinsäure gegenüberstellen. Auf das Auftreten von geometrisch isomeren Formen, wodurch sich die hydroaromatischen Dicarbonsäuren hauptsächlich von den fetten gesättigten Säuren unterscheiden, ist schon S. 773 ff. hingewiesen worden.

Verhalten der gesättigten Säuren.

Die aliphatischen Säuren reagiren mit Halogen in der Weise, dass das Halogenatom an das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom tritt (vgl. Bd. I, S. 710, 718):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH + BrH.$$

---

[1] WILLSTÄTTER, Ber. 31, 1545 (1898).

Hiernach hat man auf die Constitution der Substitutionsprodukte, welche man aus den Hexamethylencarbonsäuren durch directe Bromirung nach der Hell-, Volhard- u. Zelinsky'schen Methode (vgl. Bd. I, S. 709) erhält, Analogieschlüsse gezogen. Hexahydrobenzoësäure giebt α-Bromhexahydrobenzoësäure:

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH\cdot COOH + 2Br = H_2C\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CBr\cdot COOH + BrH.$$

Hexahydroterephtalsäure geht successive mit Brom in α-Brom- und $\alpha\alpha'$-Dibrom-Hexahydroterephtalsäure über (vgl. S. 769):

$$COOH\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH\cdot COOH + 2Br = COOH\cdot BrC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH\cdot COOH,$$

$$COOH\cdot BrC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH\cdot COOH + 2Br = COOH\cdot BrC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CBr\cdot COOH.$$

Bei der Reduction geben die Monobromsäuren Hexahydrosäuren. Die Dibromsäuren verhalten sich dabei verschieden, je nachdem sich die beiden Bromatome an benachbarten oder nicht benachbarten Kohlenstoffatomen befinden (vgl. S. 768 ff.).

Wie z. B. $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure bei der Reduction Crotonsäure liefert, geht $\alpha\beta$-Dibromhexahydroterephtalsäure in Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure über:

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot COOH + 2H = CH_3\cdot CH{=}CH\cdot COOH + 2BrH,$$

$$COOH\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot CHBr\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}\right\rangle CBr\cdot COOH + 2H = COOH\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}\right\rangle C\cdot COOH + 2BrH;$$

aus $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydroterephtalsäure entsteht dagegen Hexahydroterephtalsäure:

$$COOH\cdot BrC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CBr\cdot COOH + 4H = COOH\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH\cdot COOH + 2BrH.$$

Beim Kochen der Monohalogensubstitutionsprodukte mit alkoholischem Kali wird Halogenwasserstoff abgespalten, und es bilden sich die zugehörigen ungesättigten Säuren:

$$COOH\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CBr\cdot COOH \longrightarrow COOH\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle C\cdot COOH.$$

Dementsprechend werden aus Dibromderivaten Cyclohexadiëncarbonsäuren gewonnen:

$$\text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{—CH}_2\diagdown\\ \diagdown\text{CHBr—CHBr}\diagup\end{matrix}\text{CH·COOH} \longrightarrow \text{COOH·C}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{—CH}_2\diagdown\\ \diagdown\text{CH—CH}\diagup\end{matrix}\text{C·COOH}.$$

Bisweilen findet indessen an Stelle der Bromwasserstoffabspaltung Ersatz des Broms durch die Oxäthylgruppe statt:

$$\text{H}_2\text{C}\begin{matrix}\diagup\text{CHBr—CHBr}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{—CH}_2\diagup\end{matrix}\text{CH·COOH} + 2\text{KO·C}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{C}\begin{matrix}\diagup\overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{—CH}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{—CH}_2\diagup\end{matrix}\text{C·COOH} +$$

$$+ 2\text{KBr} + \text{HO·C}_2\text{H}_5.$$

Verhalten der ungesättigten Säuren.

Die doppelte Bindung der hydroaromatischen Säuren besitzt einen sehr ähnlichen Charakter wie diejenige der aliphatischen Säuren, vgl. den von Baeyer geführten Beweis S. 768 ff. Sie addirt Brom unter Bildung von Bromderivaten der gesättigten Säuren:

$$\text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{·CH}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{·CH}_2\diagup\end{matrix}\text{C·COOH} \longrightarrow \text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{·CHBr}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{·CH}_2\diagup\end{matrix}\text{CBr·COOH}.$$

$$\text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH=CH}\diagdown\\ \diagdown\text{CH=CH}\diagup\end{matrix}\text{CH·COOH} \longrightarrow \text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CHBr—CHBr}\diagdown\\ \diagdown\text{CHBr·CHBr}\diagup\end{matrix}\text{CH·COOH}.$$

Bromwasserstoff wird von den $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren angelagert, indem das Bromatom an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, welches in β-Stellung zur Carbonylgruppe steht (vgl. Bd. I, S. 495—496):

$$\text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{·CH}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{·CH}_2\diagup\end{matrix}\text{C·COOH} \longrightarrow \text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{·CHBr}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{·CH}_2\diagup\end{matrix}\text{CH·COOH}.$$

Umlagerungen der doppelten Bindung. Wie Bd. I, S. 494 bis 495, 508, 696 gezeigt worden ist, befindet sich die ungesättigte Bindung in der $\beta\gamma$-Stellung zur Carbonylgruppe in labiler, in $\alpha\beta$-Stellung dagegen in stabiler Lagerung. Dieselbe Gesetzmässigkeit ist bei den hydroaromatischen Säuren beobachtet worden. So geht die Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure beim Kochen mit Natronlauge in die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure über:

$$\text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH=CH}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{—CH}_2\diagup\end{matrix}\text{CH·COOH} \longrightarrow \text{COOH·HC}\begin{matrix}\diagup\text{CH}_2\text{—CH}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}_2\text{—CH}_2\diagup\end{matrix}\text{C·COOH}.$$

Auch die Symmetrie der Lagerung ist von Einfluss auf die Stabilität: so liefert die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure beim Kochen mit Natronlauge die

$\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure, welche die bei den Doppelbindungen in symmetrischerer Vertheilung enthält:

$$COOH\cdot C\!\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH=CH \end{matrix}\right\rangle\!C\cdot COOH \longrightarrow COOH\cdot C\!\left\langle\begin{matrix} CH=CH_2 \\ CH_2-CH \end{matrix}\right\rangle\!C\cdot COOH.$$

Verhalten bei der Reduction: Die Reducirbarkeit der Doppelbindung hängt von ihrer Stellung zu positiven oder negativen Gruppen ab. So werden die $\beta\gamma$- nicht, die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren langsam reducirt. Leicht nimmt eine Säure Wasserstoff auf, welche die doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Carboxylen besitzt:

H COOH / C / HC=CH, HC CH₂ / HC CH₂ / C / H COOH — nicht reducirbar

C·COOH / HC=CH₂ / H₂C CH₂ / C / H COOH — langsam reducirbar

CH₂ / H₂C C·COOH / H₂C C·COOH (Doppelbindung zwischen den beiden C·COOH) / CH₂ — leicht reducirbar.

Ist bei zweifach ungesättigten Säuren das System $-\overset{\alpha}{C}=\overset{\beta}{C}H\cdot\overset{\gamma}{C}H=\overset{\delta}{C}-$ (conjugirtes System zweier Doppelbindungen)[1] vorhanden, so entsteht daraus durch Reduction eine einfach ungesättigte Säure, welche die Doppelbindung in $\beta\gamma$-Stellung enthält (vgl. S. 685—686):

$$-C=CH-CH=C- \longrightarrow -CH\cdot CH=CH\cdot CH-.$$

Verhalten bei der Oxydation. Bei der Oxydation verhalten sich die ungesättigten Säuren sehr verschieden; einige werden in aliphatische Säuren aufgespalten oder in aromatische Säuren übergeführt, andere ganz zertrümmert. So liefert die Δ^1-Tetrahydrophtalsäure Adipinsäure:

CH₂ / H₂C C·COOH / H₂C C·COOH / CH₂ ⟶ CH₂ / H₂C COOH / H₂C COOH / CH₂,

die $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephtalsäure leicht Terephtalsäure:

COOH H / C / HC CH / HC CH / C / H COOH ⟶ $C_6H_4(COOH)_2$ (Benzolring mit COOH oben und unten).

[1] J. Thiele, Ann. 306, 87 (1899).

Im Allgemeinen werden alle ungesättigten Carbonsäuren von Permanganat leicht angegriffen, während die gesättigten diesem Oxydationsmittel gegenüber beständig sind. Es gilt dies als gewöhnliches Unterscheidungsmerkmal der qualitativen Prüfung auf gesättigte und ungesättigte hydroaromatische Säuren und kann auch als präparatives Mittel dienen, um erstere von letzteren zu befreien.

Die Cyclohexan- und Cyclohexen-Carbonsäuren lassen sich dehydriren, d. h. in Derivate des Benzols überführen. Nach der Methode von EINHORN und WILLSTÄTTER[1] werden die Säuren im Rohr mit derjenigen Menge Brom erhitzt, welche der Wasserstoffatomzahl entspricht, die aboxydirt werden soll:

$$CH_3\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup\end{matrix}CH\cdot COOH + 6Br = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CH\cdot CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C\cdot COOH + 6HBr.$$

Diese Methode ist schon bei Constitutionsbestimmungen in der Terpenreihe mit Erfolg angewendet worden (vgl. S. 928).

A. *Monocarbonsäuren des Cyclohexans.*

Cyclohexancarbonsäure[2] (Hexamethylencarbonsäure, Hexahydrobenzoësäure), $H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup\end{matrix}CH\cdot COOH$ wurde von O. ASCHAN und MARKOWNIKOW ziemlich gleichzeitig untersucht. ASCHAN erhielt sie aus β-Bromhexahydrobenzoësäure mit Zinkstaub und Essigsäure, MARKOWNIKOW bei der Reduction der Benzoësäure mit Natrium in siedendem Amylalkohol. Letztere Methode ist in präparativer Hinsicht vorzuziehen. Die synthetischen Methoden zu ihrer Gewinnung wurden S. 741 und 743 aufgeführt. Die Hexahydrobenzoësäure ist schwer ganz rein zu erhalten, sie krystallisirt in vierseitigen Prismen, schmilzt bei 28·5—29·5° und siedet bei 234·5—235° unter 750 mm Druck. In Wasser ist sie wenig löslich, aber an der Luft zerfliesslich. Ueber die physikalischen Constanten und einige chemische Eigenschaften bestehen noch Differenzen; so wird nach MARKOWNIKOW Chamäleonlösung ziemlich schnell entfärbt, nach ASCHAN dagegen nicht. Durch Erhitzen mit entwässertem Kupfervitriol auf 290° wird sie in Benzoësäure umgewandelt. Die Cyclohexancarbonsäure gehört bis jetzt zu den

---

[1] EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ann. **280**, 88 (1894).

[2] O. ASCHAN, Ber. **24**, 1864, 2617 (1891). Ann. **271**, 260 (1892). — MARKOWNIKOW, Cöthener Chem. Ztg. **1890**, 145. Ber. **25**, 370, 3355 (1892). — HAWORTH u. PERKIN, Journ. Soc. **65**, 103 (1894). — BUCHERER, Ber. **27**, 1231 (1894). — EINHORN u. MEYENBERG, Ber. **27**, 2829 (1894). — EINHORN, D. R.-Pat. Nr. 82441; FRIEDLÄNDER IV, 1317.

schwer zugänglichen Substanzen und hat daher wenig praktisches Interesse.

Ferner sind durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol die Toluylsäuren[1] und Xylylsäuren[2] in die entsprechenden hexahydrirten Derivate, welche meistens in einer cis- und einer trans-Form isolirbar sind, umgewandelt worden. Die ***1-Methylcyclohexancarbonsäure (2)*** wurde auch durch Synthese aus dem Combinationsprodukt von 1.5-Dibromhexan mit Natriumacetessigester neben Methylhexahydroacetophenon beim Verseifen erhalten[3].

1-Bromcyclohexancarbonsäure(1), *α*-Bromhexahydrobenzoësäure[4] entsteht durch Bromiren des Hexahydrobenzoësäurechlorids. Andere Bromhexahydrobenzoësäuren vgl. S. 853.

2-Aminocyclohexancarbonsäure(1) (Hexahydroanthranilsäure)[5] $H_2C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH\cdot NH_2\end{matrix}>CH\cdot COOH$ wurde durch directe Reduction der Anthranilsäure mit Natrium und Alkohol erhalten. Diese Reduction verläuft nicht glatt, es entstehen als Nebenprodukte unter Abspaltung von Ammoniak Hexahydrobenzoësäure und unter Aufspaltung des Ringes Pimelinsäure (vgl. S. 750). Die Hexahydroanthranilsäure schmilzt bei 274° unter Zersetzung. Ihr Amid giebt mit unterbromigsaurem Alkali (vgl. Bd. I, S. 235, 371) Hexahydro-o-phenylendiamin (vgl. S. 791—792). Durch salpetrige Säure geht die Hexahydroanthranilsäure in Hexahydrosalicylsäure über.

Eine carbmethoxylirte Hexahydro-o-amidophenylessigsäure[6] wird durch Oxydation des Methylurethans des Dekahydrochinolins erhalten:

$$\begin{matrix} & CH_2 & CH_2 & \\ H_2C & CH & & CH_2 \\ H_2C & CH & & CH_2 \\ & CH_2 & N\cdot CO\cdot OCH_3 & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH\cdot CH_2\cdot COOH \\ H_2C & & CH\cdot NH\cdot CO\cdot OCH_3 \\ & CH_2 & \end{matrix};$$

sie krystallisirt in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 153,5°. Durch Oxydation des Benzoyldekahydrochinolins wird dagegen eine o-Benzoylamido-Hexahydrophenylpropionsäure gewonnen, welche in zwei cis-trans- isomeren Formen auftritt:

---

[1] Markownikow, Ber. 27 Ref. 195 (1894). J. pr. [2] 49, 64 (1894). — Sernow, J. pr. [2] 49, 65 (1894). Ber. 32, 1167 (1899). — Einhorn u. Willstätter, Ann. 280, 160 (1894).

[2] Bentley u. Perkin, Journ. Soc. 71, 169 (1897). — Noyes, Am. chem. journ. 22, 1 (1899).

[3] Freer u. Perkin, Journ. Soc. 53, 208 (1888).

[4] O. Aschan, Ann. 271, 260 (1892).

[5] Einhorn u. Meyenberg, Ber. 27, 2470, 2833 (1894). — Baum u. Einhorn, Ann. 319, 324 (1901).

[6] Bamberger u. Williamson, Ber. 27, 1476 (1894).

$$\begin{array}{c}CH_2\ \ CH_2\\ H_2C\quad CH\quad CH_2\\ H_2C\quad CH\quad CH_2\\ CH_2\ \ N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2\ \ CH_2\\ H_2C\quad CH\quad CH_2\\ H_2C\quad CH\quad COOH\\ CH_2\ \ NH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}.$$

Oxymonocarbonsäuren.

Die ***Cyclohexanol(2)-carbonsäure(1)*** (Hexahydrosalicylsäure)[1] $H_2C\begin{cases}CH_2-CH\cdot OH\\ CH_2-CH_2\end{cases}>CH\cdot COOH$, deren Bildung aus Hexahydroanthranilsäure eben erwähnt wurde, entsteht auch durch Reduction der Cyclohexanon(2)-carbonsäure(1) (S. 851). Sie schmilzt bei 111° und verhält sich wie eine Alkoholsäure der Fettreihe.

Es ist schon erwähnt worden (S. 750), dass Salicylsäure[2] selbst und ihre Homologen, die Kresotinsäuren, durch Reduction nicht in Hexahydrosalicylsäuren übergeführt werden können, da sie bei der Reduction Aufspaltung zu Pimelinsäure bezw. methylirten Pimelinsäuren erleiden. Dagegen lassen sich die Meta-Oxybenzoësäuren direct in die *1.3-Cyclohexanolcarbonsäuren*[3] umwandeln.

Mit den höher hydroxylirten Hexahydrobenzoësäuren betreten wir das Gebiet wichtiger natürlicher Stoffe oder zu diesen in naher Beziehung stehender Produkte. So ist eine Trioxyhexahydrobenzoësäure die **Hydroshikimisäure**, welche durch Reduction der Shikimisäure, einer in der Natur aufgefundenen Säure, gewonnen wird. Es ist für dieselbe folgende Constitution wahrscheinlich gemacht worden (vgl. S. 855—856):

$$\begin{array}{c}CH\cdot OH\\ H_2C\qquad CH\cdot OH\\ OH\cdot HC\qquad CH_2\\ CH\cdot COOH\end{array}.$$

Die wichtigste Verbindung in dieser Reihe ist die **Chinasäure**, welche wegen ihrer weiten Verbreitung in der Natur von jeher ein ganz besonderes Interesse gefunden hat. Schon Liebig und Wöhler haben sich mit der Aufklärung der Zusammensetzung und Constitution dieser Säure, welche von Hofmann 1790 in der Chinarinde aufgefunden wurde, beschäftigt. Erst in neuerer Zeit ist indessen Licht über die Constitution, besonders durch die Arbeiten von Erwig und Königs und von Eykman erbracht worden. Danach ist sie eine Tetraoxycyclohexancarbonsäure *(Cyclohexantetrolcarbonsäure)* von einer der beiden Formeln:

[1] Einhorn u. Meyenberg, Ber. **27**, 2466 (1894). — Dieckmann, Ber. **27**, 2475 (1894).
[2] Einhorn u. Lumsden, Ann. **286**, 257 (1895). — Einhorn, Ann. **295**, 173 (1897).
[3] Einhorn, Ann. **291**, 297 (1896).

```
I.    CH·OH                          II.    CH·OH
H₂C╱      ╲CH·OH                     H₂C╱      ╲CH·OH
   │       │           oder             │       │          ,
H₂C╲      ╱CH·OH*                 OH·HC╲      ╱CH₂
   OH·C·COOH                         *  OH·C·COOH
```

die sich durch die Stellung des mit Stern bezeichneten Hydroxyls unterscheiden.

Die Chinasäure,[1] welche bei 161·6° schmilzt und optisch activ (linksdrehend) ist, findet sich in den echten Chinarinden, den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, in einer Reihe anderer Pflanzen und ist neuerdings auch in den Blättern der Zuckerrüben entdeckt worden[2]. Bei der Fabrikation des Chinins wird sie als Nebenprodukt gewonnen. Sie lässt sich über das Calciumsalz[3] reinigen und wird daraus durch Oxalsäure abgeschieden. Sie findet beschränkte Anwendung in der Pharmacie in Verbindung mit heilkräftigen basischen Substanzen.

Hinsichtlich ihrer Constitution[4] ist zunächst zu berücksichtigen, dass sie sich leicht in Derivate des Benzols überführen lässt. So zersetzt sie sich bei der trockenen Destillation, wie schon Wöhler beobachtete, unter Bildung von Phenol, Hydrochinon, Benzoësäure und Salicylaldehyd. Durch Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Brom giebt sie Protokatechusäure, bei der Reduction mit Jodwasserstoff entsteht Benzoësäure. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid wird ein Tetraacetylprodukt gebildet, woraus auf das Vorhandensein von vier Oxygruppen geschlossen werden kann. Nun lässt sich die Stellung von wenigstens drei dieser Oxygruppen mit Sicherheit bestimmen. Eine muss sich am α-Kohlenstoffatom neben der Carbonylgruppe und die andere in Para-Stellung dazu befinden, da die Chinasäure nach Art der α-Oxysäuren leicht Kohlenoxyd verliert und z. B. unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Hydrochinondisulfosäure bildet. Eine dritte muss die γ-Stellung zur Carbonylgruppe innehaben, wofür der Uebergang der Chinasäure in Protokatechusäure mit Brom und die Bildung von m-Chlorbenzoylchlorid beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid sprechen:

---

[1] Hofmann, Crell's Ann. **1790 II**, 314. — Vauquelin, Ann. ch. **59**, 162 (1806). — Liebig Ann. **6**, 14 (1833). — Hlasiwetz, Ann. **79**, 144 (1851). — Zwenger, Ann. **115**, 108 (1860). — Zwenger u. Siebert, Ann., Spl. **1**, 77 (1861).

[2] v. Lippmann, Ber. **34**, 1159 (1901).

[3] Baup, Ann. **6**, 5 (1832). — Woskresensky, Ann. **27**, 257 (1838). — Hesse, Ann. **110**, 334 (1859); **114**, 292 (1860). — Clemm, Ann. **110**, 345 (1859). — Zwenger u. Siebert, a. a. O. — J. E. de Vrij, Chem. Centralbl. **1896 I**, 937 (1896).

[4] Wöhler, Ann. **51**, 145 (1844). — Lautemann, Ann. **125**, 9 (1863). — Gräbe, Ann. **138**, 197 (1866). — Fittig u. Hillebrand, Ann. **193**, 194 (1878). — Hesse, Ann. **200**, 232 (1879). — Erwig u. Königs, Ber. **22**, 1457 (1889).

$(SO_3H)_2$ [Benzolring mit OH, OH] ← H_2C / CH·OH / CH·OH / CH_2 / C·OH / COOH / (OH)·HC ? → [Benzolring mit OH, OH, COOH] → [Benzolring mit Cl, CO·Cl]

Hydrochinondisulfosäure — Chinasäure — Protokatechusäure — Meta-Chlorbenzoylchlorid

Aus dem Vergleich der Leitfähigkeit der Chinasäure mit anderen Oxysäuren, den Oxypropionsäuren, der Hydro- und Dioxyhydro-Shikimisäure, ergiebt sich nach EYKMAN[1], dass das vierte Hydroxyl in der β-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Dann bleiben aber für die Chinasäuren nur noch die beiden anfangs (S. 849) gegebenen Formeln übrig.

Die Dissociationsconstante der β-Oxypropionsäure[2] wird durch Eintritt von einem OH (Glycerinsäure) genau um so viel erhöht, wie die Differenz zwischen den Constanten der Hydroshikimisäure und Chinasäure beträgt. Ebenso wird die Constante der Propionsäure durch eine $\alpha\beta$-Doppelbindung (Acrylsäure), um gleichviel erhöht als die Differenz zwischen den Constanten der Hydroshikimisäure und der Shikimisäure beträgt. Der Parallelismus und das Ansteigen der Werthe mit dem Eintritt der Oxygruppe oder der doppelten Bindung in die Nähe der Carbonylgruppe tritt in folgenden Zahlen deutlich hervor:

	K		K
Propionsäure	0·00134		
Oxypropionsäure (β OH) . . .	0·0031	Hydroshikimisäure (β OH) . . .	0·0031
Acrylsäure ($\alpha\beta$=)	0·0056	Shikimisäure ($\alpha\beta$=) (β OH) . .	0·0071
Oxypropionsäure (α OH) . . .	0·0138	i-Chinasäure (α u. β OH) . . .	0·022
Glycerinsäure (α u. β OH) . .	0·0228	i-Dioxyhydroshikimis. (α u. 2β OH)	0·072

Eine **inactive Chinasäure**[3] entsteht aus dem Chinid (s. u.) durch Kochen mit Kalkmilch.

Erhitzt man die active Chinasäure auf 220—250°, so geht sie in ein inactives Lacton $C_7H_{10}O_5$, das **Chinid**[4], vom Schmelzp. 198° über. Dieses Produkt enthält nur noch drei Oxygruppen, da es mit Essigsäureanhydrid ein **Triacetylderivat** vom Schmelzp. 132° liefert. Bei höherem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein anderer isomerer Körper, das **Isotriacetylchinid** vom Schmelzp. 139°. Die Triacetylchinide sind wahrscheinlich Acetylderivate von cis- und trans-isomeren γ-Lactonen der Chinasäure:

CH——CH_2 / OH·HC O—CO—C·OH . / CH_2——CH·OH

[1] EYKMAN, Ber. **24**, 1300 (1891).

[2] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 418 (1889).

[3] EYKMAN, Ber. **24**, 1297 (1891).

[4] HESSE, Ann. **110**, 335 (1859). — ERWIG u. KOENIGS, Ber. **22**, 1460 (1889). — EYKMAN, loc. cit.

Eine *Cyclohexanpentolcarbonsäure*[1] ist die eben aufgeführte **Dioxyhydroshikimisäure.** Sie entsteht aus dem Bromlacton der Shikimisäure durch Behandlung mit Barytwasser (vgl. S. 856). Für ihre Constitution ist folgende Formel sehr wahrscheinlich gemacht worden:

$$\mathrm{OH\cdot HC}\begin{matrix}\diagup\mathrm{CH(OH)}-\mathrm{CH(OH)}\diagdown \\ \diagdown\mathrm{CH_2}\text{———}\mathrm{CH(OH)}\diagup\end{matrix}\mathrm{C(OH)\cdot COOH}.$$

Sie schmilzt bei 156°, ist optisch inactiv und reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Die Dioxyhydroshikimisäure ist demnach eine Quercitcarbonsäure und bildet den Uebergang von der Chinasäuregruppe zu der interessanten Klasse der Inosite (vgl. S. 803 u. 806 ff.):

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c}\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagup\quad\diagdown\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagdown\quad\diagup\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{CH\cdot OH}\\ \text{Inosit}\end{array} &
\begin{array}{c}\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagup\quad\diagdown\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagdown\quad\diagup\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{CH\cdot OH}\\ \text{Quercit}\end{array} &
\begin{array}{c}\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagup\quad\diagdown\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagdown\quad\diagup\mathrm{C(OH)\cdot COOH}\\ \mathrm{CH\cdot OH}\\ \text{Dioxyhydroshikimisäure}\end{array}
\end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
\begin{array}{c}\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagup\quad\diagdown\mathrm{C(OH)\cdot COOH}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagdown\quad\diagup\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{CH_2}\\ \text{Chinasäure}\end{array} &
\begin{array}{c}\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagup\quad\diagdown\mathrm{CH\cdot OH}\\ \mathrm{OH\cdot HC}\diagdown\quad /\!\!/\mathrm{C\cdot COOH}\\ \mathrm{CH}\\ \text{Shikimisäure}\end{array}
\end{array}.$$

Ketomonocarbonsäuren.

Auf S. 743 ist die Darstellungsweise der ***Cyclohexanon(2)-carbonsäure(1)*** (**β-Ketohexahydrobenzoësäure**)[2] bereits erwähnt worden, welche darauf beruht, dass durch Einwirkung von Natrium auf Pimelinsäureester unter Alkoholabspaltung Ringschluss erfolgt:

$$\mathrm{H_2C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{CH_2-CH_2-COO\cdot C_2H_5}\\ \diagdown\mathrm{CH_2-CH_2-COO\cdot C_2H_5}\end{matrix}\longrightarrow\mathrm{H_2C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{CH_2-CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{CH_2-CH\cdot COO\cdot C_2H_5}\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\mathrm{CO}.$$

Mit Eisenchlorid liefert dieser Ester eine blauviolette Färbung; er ist dem Methylacetessigester vergleichbar und lässt sich mit Natriumalkoholat und Alkyljodid alkyliren:

$$\mathrm{H_2C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{CH_2-CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{CH_2-CH\cdot COO\cdot C_2H_5}\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\mathrm{CO}\longrightarrow\mathrm{H_2C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{CH_2-CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{CH_2-C(CH_3)\cdot COO\cdot C_2H_5}\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\mathrm{CO};$$

[1] EYKMAN, Ber. **24**, 1294 (1891).

[2] DIECKMANN, Ber. **27**, 103, 2475 (1894); **33**, 2683 (1900). Ann. **317**, 27 (1901). — EINHORN u. MEYENBERG, Ber. **27**, 2474 (1894).

die Alkylderivate erleiden aber durch Kochen mit Alkali leicht Aufspaltung in α-Alkylpimelinsäuren:

$$H_2C\begin{cases} CH_2-CH_2-COOH \\ CH_2-CH(CH_3)\cdot COO\cdot C_2H_5 \end{cases}.$$

Durch Reduction des Esters entsteht Hexahydrosalicylsäureester, aus welchem der β-Ketohexamethylencarbonsäureester durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wieder zurückerhalten wird.

Cyclohexanon(3)-carbonsäure(1) (**γ-Ketohexahydrobenzoësäure**)[1] wurde aus Oxyterephtalsäure erhalten, welche zunächst durch Reduction mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure und Eiskühlung in Ketohexahydroterephtalsäure verwandelt wurde; erwärmt man letztere mit Wasser, so geht sie unter Kohlensäureentwickelung in γ-Ketohexahydrobenzoësäure über:

$$C_6H_3(COOH)_2(OH) + 4H = \text{HC}\cdot\text{COOH}\begin{cases}H_2C-CO\\H_2C-CH_2\end{cases}\text{HC}\cdot\text{COOH} = CH_2\begin{cases}H_2C-CO\\H_2C-CH_2\end{cases}\text{HC}\cdot\text{COOH} + CO_2.$$

Die Constitution einer γ-Ketosäure wird durch eine zweite Bildungsweise bestätigt; die durch Reduction der Metaoxybenzoësäure gewonnene γ-Oxyhexahydrobenzoësäure liefert nämlich bei der Oxydation eine γ-Ketohexahydrobenzoësäure, welche identisch ist mit der auf oben gegebenem Wege dargestellten Säure.

Ihr Oxim schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 125° und geht durch Behandlung mit Mineralsäuren, gerade so wie das Hydrazon des Ketohexamethylens, in ein Carbazolderivat, die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure, über:

$$CH_2\begin{cases}H_2C-C{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\H_2C-CH_2\end{cases}HC\cdot COOH \longrightarrow CH_2\begin{cases}H_2C-C{=}C\\H_2C-\end{cases}HC\cdot COOH\ (\text{mit } NH \text{ und } C_6H_4\text{-Ring}).$$

Cyclohexandioncarbonsäuren (**Diketohexahydrobenzoësäuren**) sind die durch Malonester-Synthese mittelst Mesityloxyd entstehenden Dihydroresorcincarbonsäureester[2], z. B.:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2:C{=}CH\cdot CO\cdot CH_3\\C_2H_5O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2:C-CH_2-CO\\C_2H_5O\cdot OC\cdot HC-CO-CH_2\end{matrix}$$

(vgl. S. 816), die aber nur in präparativer Hinsicht als Durchgangsprodukte zur Darstellung der alkylirten Dihydroresorcine Interesse besitzen.

[1] BAEYER u. TUTEIN, Ber. **22**, 2182 (1889). — EINHORN, Ann. **291**, 297 (1896).
[2] VORLÄNDER, Ann. **294**, 300 (1897).

B. Monocarbonsäuren des Cyclohexens.

Von der Cyclohexancarbonsäure lassen sich drei structurverschiedene Säuren mit einer doppelten Bindung (*Cyclohexancarbonsäuren*) ableiten:

I. Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure II. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure III. Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure;

davon sind I und II bekannt.

Cyclohexen(2)-carbonsäure(1) (Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure)[1] entsteht wahrscheinlich als directes Einwirkungsprodukt von Natriumamalgam (unter Einleiten von Kohlensäure) auf Benzoësäure. Da sie durch Einwirkung von Alkali unter Wanderung der doppelten Bindung in eine isomere Säure (Formel I) übergeht, nimmt man für sie die Constitution einer $\beta\gamma$-ungesättigten Säure (Formel II) an (vgl. S. 844). Sie ist flüssig, siedet bei 234—235° und oxydirt sich leicht an der Luft zu Benzoësäure zurück. Durch Bromwasserstoff wird sie in γ-Bromhexahydrobenzoësäure übergeführt, welche durch Reduction Hexahydrobenzoësäure liefert.

Durch Addition von Brom entsteht eine $\beta\gamma$-Dibromhexahydrobenzoësäure, welche, mit Alkali behandelt, nicht in Dihydrobenzoësäure, sondern in γ-Aethoxy-Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure übergeht (vgl. die Gleichung S. 844).

Die ***Cyclohexen(1)-carbonsäure(1)*** (Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure)[2] entsteht sowohl aus der Cyclohexen(2)-carbonsäure durch Umlagerung wie aus α-Bromhexahydrobenzoësäure durch Bromwasserstoffabspaltung:

$$H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CBr\cdot COOH - HBr = H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH}\rangle C\cdot COOH$$

und ist nicht so leicht oxydirbar wie die Δ^2-Tetrahydrosäure; sie schmilzt bei 29° und siedet bei 240—243°. Durch Anlagerung von Bromwasserstoff wird die β-Bromhexahydrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 108—109° erhalten.

Bemerkenswerth ist eine Bildung der **Dibrom-p-Tetrahydrotoluylsäure** bei der Behandlung der Tropilidencarbonsäure[3], *Cycloheptatriëncarbonsäure*, mit Bromwasserstoff bei 100°. Letztere Säure enthält einen Siebenring und entsteht aus

---

[1] O. Aschan, Ann. **271**, 231 (1892). — Braren u. Buchner, Ber. **33**, 3455 (1900).

[2] Herrmann, Ann. **132**, 75 (1864). — O. Aschan, Ann, **271**, 231 (1892).

[3] Vgl. Buchner, Ber. **31**, 2246 (1898).

Ecgonin, dem Spaltungsprodukt des Cocaïns. Es findet hierbei ein ähnlicher Uebergang des Sieben- in den Sechs-Ring statt, wie bei der S. 748 erwähnten Umlagerung des Suberyljodids zu Methylhexamethylen.

Besonderes Interesse unter den hierher gehörigen Homologen der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure beanspruchen die α- und **β-Cyclogeraniumsäure**[1]. Die α-Säure wird aus der öligen Geraniumsäure (vgl. S. 756) beim Schütteln mit 65—70%iger Schwefelsäure neben der β-Säure gewonnen und bildet weisse Nadeln, welche bei 106° schmelzen und unter 11 mm Druck bei 138° destilliren; die β-Säure schmilzt bei 93—94° und entsteht auch durch Oxydation des β-Cyclocitrals durch Luft (vgl. S. 840—841). Ihre ungesättigte Natur geht aus der Fähigkeit, 2 Atome Brom zu addiren, hervor. Beim Uebergang der Geraniumsäure in α- und β-Cyclogeraniumsäure wird eine Wasseranlagerung und Abspaltung angenommen, ähnlich wie bei demjenigen von Pseudojonon in Ionon (vgl. S. 829):

Geraniumsäure ⟶ hyp. Zwischenprodukt ⟶

α-Cyclogeraniumsäure ⟶ β-Cyclogeraniumsäure.

Die Constitution beider Säuren ist durch Abbau bewiesen worden.

Bei der successiven Oxydation mit Permanganat, Chromsäure und Schwefelsäure entsteht aus α-Cyclogeraniumsäure eine *4.4-Dimethylheptanon(6)-säure(1)* (die Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3$), welche mit alkalischer Bromlösung in as. $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure und bei stärkerer Oxydation in as. $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure übergeführt wird.

Diese Abbauprodukte erklären sich folgendermassen:

α-Cyclogeraniumsäure ⟶ Isogeronsäure ⟶ as-$\beta\beta$-Dimethyladipinsäure

---

[1] Tiemann u. Semmler, Ber. **26**, 2726 (1893). — Tiemann u. Schmidt, Ber. **31**, 881 (1898). — Tiemann u. Tigges, Ber. **33**, 3713 (1900).

Die Oxydation der β-Cyclogeraniumsäure führt zur Geronsäure $C_9H_{16}O_3$ und weiter zur as. $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4$, deren Constitution zuerst von BLANC[1] bewiesen wurde:

β-Cyclogeraniumsäure ⟶ Geronsäure ⟶ as. $\alpha\,\alpha$-Dimethyladipinsäure.

Im Anschluss hieran ist zu erwähnen, dass das Geraniumsäurenitril eine analoge Umwandlung wie die Geraniumsäure beim Schütteln mit Schwefelsäure erleidet, unter Bildung von Cyclogeraniumsäurenitril[2]:

Dasselbe liefert durch Verseifung mit alkoholischem Kali bei 170° unter Druck zwei isomere Säureamide und ist demnach wahrscheinlich ein Gemisch von zwei isomeren Verbindungen, welche durch die Lagerung der doppelten Bindung unterschieden sind (vgl. oben die Formeln).

Ungesättigte Oxymonocarbonsäuren.

Eine *Cyclohexen(1)-triol(3.4.6)-carbonsäure(1)* ist die **Shikimisäure**, welche von EYKMAN[3] in den Früchten von Illicium religiosum (SIEB) und in den echten chinesischen Sternanisfrüchten aufgefunden und sehr eingehend chemisch und physikalisch untersucht wurde. Diese ungiftige Säure bildet ein weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches bei 184° schmilzt. Sie ist optisch activ und zeichnet sich durch ein hohes Rotationsvermögen aus ($[\alpha]_D$: — 246·3°). Sehr leicht geht sie in Derivate der aromatischen Reihe über. Die Säure enthält eine doppelte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe, wie aus ihrer Reducirbarkeit zur Hydroshikimisäure (S. 848) und ihrer Beständigkeit gegen warmes Alkali hervorgeht. Mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Zinkchlorid wird sie in Triacetylshikimisäure umgewandelt, wodurch drei Oxygruppen nachgewiesen werden.

[1] Bull. [3] **23**, 273 (1900).
[2] TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **26**, 2727 (1893). — BARBIER u. BOUVEAULT, Bull. [3] **15**, 1002 (1896). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **31**, 889 (1898).
[3] EYKMAN, Ber. **24**, 1278 (1891).

Die elektrische Leitfähigkeit (vgl. S. 850) spricht dafür, dass die Shikimisäure eine β-Oxysäure ist. Bei der Kalischmelze entsteht aus ihr Paraoxybenzoësäure, folglich besitzt sie eine zweite Oxygruppe in δ-Stellung. Die dritte Oxygruppe wird sich wahrscheinlich in ε-Stellung befinden, da durch Destillation der Dihydroshikimisäure Benzoësäure gebildet wird; dieser bemerkenswerthe Uebergang ist nur zu erklären, wenn man für letztere Säure die Formel I annimmt:

I: OH·CH, H_2C, CH·OH, OH·HC, CH_2, HC, COOH

II: OH·CH, H_2C, CH·OH, OH·HC, CH, C, COOH

Benzoësäure ← Hydroshikimisäure (I) ← Shikimisäure (II) → Paroxybenzoësäure.

Mit Brom geht die Shikimisäure in ein Dibromderivat über, welches sich beim Eindampfen unter Bromwasserstoffabgabe in ein Bromlacton umwandelt. Dieses liefert mit Barytwasser die Dioxyshikimisäure (vgl. S. 851).

Ein anderes natürliches Produkt dieser Gruppe ist die **Sedanolsäure**[1] und ihr Lacton: das interessante **Sedanolid**[1]. Ciamician und Silber fanden sie in den hochsiedenden Fractionen des Sellerieöls auf und erkannten das Sedanolid als das riechende Princip des Sellerieöls (vgl. S. 704). Nach ihren eingehenden und exacten Untersuchungen besitzt die Sedanolsäure die Formel einer *2-Pentylol* (2^1)-*cyclohexen (2)-carbonsäure (1)*.

Sedanolsäure: CH, H_2C, C·CH(OH)·C_4H_9, H_2C, CH·COOH, CH_2

⟶

Sedanolid: CH, H_2C, C—CH·C_4H_9, >O, H_2C, CH·CO, CH_2 .

Die Sedanolsäure krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 88° bis 89° schmelzen. Sie ist unbeständig und geht sehr leicht unter Wasserabspaltung in ihr Lacton, das Sedanolid, über. Letzteres ist ein farbloses dickes Oel von ausgesprochenem Selleriegeruch und siedet unter 17 mm Druck bei 185°. Die Begründung der Constitution wird zweckmässig im Anschluss an diejenige der nahe verwandten Sedanonsäure gegeben, vgl. S. 857—859.

Ungesättigte Ketomonocarbonsäuren.

Derivate der Cyclohexenoncarbonsäure sind die bereits S. 746 besprochenen isomeren *1-Methylcyclohexen (1)-on (3)-carbonsäureester (4)*[2],

---

[1] Ciamician u. Silber, Ber. 30, 492, 1419 (1897).

[2] Hagemann, Ber. 26, 876 (1893). — Callenbach, Ber. 30, 639 (1897).

welche durch Einwirkung von Methylenjodid (1 Mol.) auf Acetessigester in Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylat-Lösung (2 Mol.) als Oele erhalten werden.

Die eine Verbindung ist alkalilöslich und wahrscheinlich die Enolform (Siedepunkt 146—148° bei 18 mm), die andere (alkaliunlösliche), die Ketoform (Siedepunkt 145—147° bei 17 mm Druck). Erstere färbt sich mit Eisenchlorid tief dunkelroth, letztere giebt damit keine Färbung und geht durch Natriumäthylat in erstere über:

C·CH₃ ... Ketoform | Enolform

Ketoform: $C\cdot CH_3$, H_2C, CH, H_2C, CO, $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$

Enolform: $C\cdot CH_3$, H_2C, CH, H_2C, $C\cdot OH$, $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$.

Beide Säureester liefern bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und Isopropyljodid einen und denselben isopropylirten Säureester:

CH_2—$C\cdot CH_3$, H_2C, CH, $(CH_3)_2CH\cdot C$——CO, $CO\cdot OC_2H_5$,

welcher sich durch alkoholisches Kali zu der *1-Methyl-4-methopropylcyclohexen (1)-on (3)-carbonsäure (4)* vom Schmelzpunkt 119—120° verseifen lässt. Diese Säure verliert bei der Destillation Kohlensäure und bildet das Δ^1-p-Menthenon (3) (vgl. S. 825—826).

Ungesättigte Ketonsäuremonocarbonester entstehen ferner bei der Einwirkung von Natracetessigester auf ungesättigte Ketone (vgl. S. 745).

Eine o-Valeryl-Δ^6-tetrahydrobenzoësäure, welche die Carbonylgruppe in der Seitenkette besitzt, ist die **Sedanonsäure**[2] [*2-Pentanoylcyclohexen (6)-carbonsäure (1)*] $C_{12}H_{18}O_3$:

CH_2, H_2C, $CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, H_2C, $C\cdot COOH$, CH .

Sie wurde zusammen mit der S. 856 erwähnten Sedanolsäure und dem Sedanolid aus den hochsiedenden Antheilen des Sellerieöls von CIAMICIAN und SILBER isolirt. Die Sedanonsäure ist eine ungesättigte Ketonsäure, welche sich aus Benzol in derben weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 113° abscheidet und mit Eisenchlorid rothbraun färbt.

[1] CALLENBACH, Ber. 30, 639 (1897).
[2] CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 30, 492, 1419 (1897).

In Sodalösung aufgenommen, reducirt sie sofort 2 %ige Permanganatlösung in der Kälte. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin; das Oxim bildet weisse schöne fettglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 128°.

Die Sedanonsäure lässt sich mit Hülfe dieses Oxims in sehr eleganter Weise aufspalten; indem man dasselbe der Beckmann'schen Umlagerung (vgl. S. 505—506) unterwirft und das durch diese Umlagerung entstehende Säureamid zerlegt, gelangt man zu Spaltungsprodukten, deren Identität sich mit aller Sicherheit feststellen liess:

$$\underset{\text{HO}\cdot\text{N}}{C_4H_9\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_8\cdot COOH} \longrightarrow \underset{C_4H_9\cdot NH}{CO\cdot C_6H_8\cdot COOH} \text{ (Zwischenprodukt)}$$

$$\xrightarrow{+H_2O} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH=C\cdot COOH}\rangle CH\cdot COOH;$$

sie sind normales Butylamin und Δ^2-Tetrahydrophtalsäure. Aus dem Verhalten der Sedanonsäure bei der Oxydation geht weiter hervor, dass sich die doppelte Bindung in der Δ^6-Stellung zur Carboxylgruppe befinden muss; die Säure zerfällt nämlich dabei in normale Valeriansäure, Glutarsäure und Oxalsäure:

$$\text{Ring: } CH_2,\ H_2C,\ CH\cdot CO\cdot C_4H_9,\ C\cdot COOH,\ CH,\ H_2C \longrightarrow H_2C(CH_2)(COOH)\ H_2C\cdot COOH + \begin{matrix} COOH\cdot C_4H_9 \\ COOH\cdot COOH \end{matrix}$$

Sedanonsäure und Sedanolsäure besitzen dasselbe Kohlenstoffskelett, denn sie geben bei der Reduction die gleiche hydrirte Alkoholsäure $C_{12}H_{22}O_3$; diese Verbindung muss nach ihrer Darstellung aus Sedanonsäure eine o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure sein:

$$\text{Ring: } CH_2,\ H_2C,\ CH\cdot CH(OH)\cdot C_4H_9,\ CH\cdot COOH,\ CH_2,\ H_2C\ ;$$

sie schmilzt bei 131° und ist sehr beständig gegen Permanganat.

In der Sedanolsäure scheint die doppelte Bindung aber anders gelagert zu sein als in der Sedanonsäure. Denn sie liefert bei der Oxydation mit 2 %iger Permanganatlösung nur wenig Fettsäuren, dagegen glatt eine aromatische Säure, die Oxyamylbenzoësäure, welche leicht in Butylphtalid umwandelbar ist:

$$\underset{\text{Sedanolid}}{\text{Ring: } CH,\ H_2C,\ C\cdot CH\cdot C_4H_9,\ \rangle O,\ CH\cdot CO,\ CH_2,\ H_2C} \longleftarrow \underset{\text{Sedanolsäure}}{\text{Ring: } CH,\ H_2C,\ C\cdot CH(OH)\cdot C_4H_9,\ CH\cdot COOH,\ CH_2,\ H_2C} \dashrightarrow$$

$$\text{o-Oxyamylbenzoësäure (HC=CH-Ring mit } C\cdot CH(OH)\cdot C_4H_9 \text{ und } C\cdot COOH) \longrightarrow \text{Butylphtalid } (C_6H_4<\overset{CH\cdot C_4H_9}{\underset{CO}{}}>O).$$

o-Oxyamylbenzoësäure — Butylphtalid

Da sich nun Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure leichter als Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure zu Benzoësäure oxydiren lässt, hat man für die Sedanolsäure, bezw. das Sedanolid, gefolgert, dass sie Derivate der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure sind.

C. *Monocarbonsäuren des Cyclohexadiëns.*

Dihydrobenzoësäuren sind bisher recht wenig untersucht worden. Eine ***Cyclohexadiëncarbonsäure*** *(Dihydrobenzoësäure)*[1] wurde bei der Oxydation des Dihydrobenzaldehyds (S. 841) mit Silberoxyd von Einhorn gewonnen. Ihre Constitution ist noch fraglich. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet farblose, federartige Kryställchen vom Schmelzpunkt 94—95°. Die Dihydrobenzoësäure reducirt ammoniakalische Silberlösung und geht beim Erhitzen in Benzoësäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam in der Wärme in Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure über.

Aus dieser Umwandlung in Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure kann vielleicht ein Rückschluss auf die Constitution der Dihydrosäure gezogen werden. Sie ist möglicherweise entstanden durch eine umlagernde Wirkung der Natronlauge auf die Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure, welche intermediär bei der Reduction gebildet wird. Letztere ist einziges Reductionsprodukt einer $\Delta^{1.3}$-Dihydrosäure:

$$\text{C·COOH; } H_2C,\ CH,\ H_2C,\ CH,\ CH \longrightarrow \text{H·C·COOH; } H_2C,\ CH,\ H_2C,\ CH,\ CH_2 \longrightarrow \text{C·COOH; } H_2C,\ CH,\ H_2C,\ CH_2,\ CH_2$$

(vgl. S. 685—686; ferner Verhalten der Dihydroterephtalsäuren bei der Reduction, S. 845).

Die Untersuchung der Dihydrobenzoësäuren — die Theorie lässt fünf Structurisomere voraussehen — ist jedenfalls eine schwierige Aufgabe. Einen Fingerzeig für die präparative Bearbeitung dieser Körperklasse liefern die Beobachtungen von Hutchinson[2], der gezeigt hat, dass Benzamid resp. o-Toluylsäureamid durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung in ein Dihydrobenzamid, Blättchen vom Schmelzpunkt 153°, bezw. ein Dihydro-o-toluylsäureamid vom Schmelzpunkt 155—156° umgewandelt werden. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen daraus mit Wasserdampf flüchtige Dihydrosäuren.

D. *Dicarbonsäuren des Cyclohexans.*

Die drei Dicarbonsäuren des Benzols, die Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephthalsäure (vgl. S. 578), werden bei der Hydrirung mit Natrium-

[1] Eichengrün u. Einhorn, Ber. **23**, 2886 (1890). — Einhorn, Ber. **26**, 455 (1893).
[2] Hutchinson, Ber. **24**, 177 (1891).

amalgam nur zum kleinsten Theil in die zugehörigen Hexahydrosäuren umgewandelt:

C·COOH, C·COOH → CH_2, H_2C, CH·COOH, H_2C, CH·COOH, CH_2

COOH, COOH → CH·COOH, H_2C, CH_2, H_2C, CH·COOH, CH_2

COOH, COOH → CH·COOH, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH·COOH

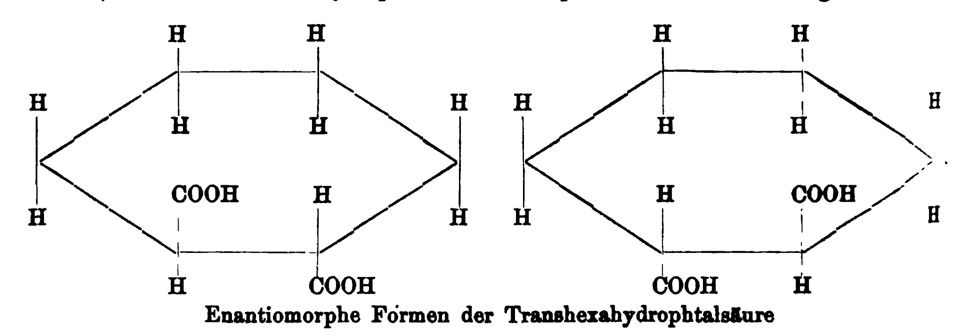
Als Hauptprodukte der Reduction entstehen tetrahydrirte Säuren; diese können durch Behandlung mit Bromwasserstoff in Bromhexahydrosäuren und letztere durch Reduction in Hexahydrosäuren übergeführt werden (vgl. S. 749). Die Synthese der Isohexahydrophtalsäure ist S. 742 sub c erläutert worden.

Die **Hexahydrophtalsäure** tritt in zwei raumisomeren, inactiven Formen auf, welche sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen lassen.

Cis-cyclohexandicarbonsäure (*1.2*)[1] schmilzt bei 192° und krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Schmelzen bildet sie leicht ein Anhydrid, wie die Bernsteinsäure; durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie in die

r-trans-Cyclohexandicarbonsäure (*1.2*)[2] umgewandelt, welche in Wasser schwer löslich ist und daraus in Blättchen krystallisirt. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihr ein Anhydrid, welches aber beim Schmelzen in das Anhydrid der cis-Form übergeht.

Die Bayer'sche Theorie für die Configuration der Hexamethylenderivate sieht voraus, dass die cis-Hexahydrophtalsäure nur in einer inactiven Form auftreten kann, von der trans-Hexahydrophtalsäure aber optisch-active Formen möglich sind:



Enantiomorphe Formen der Transhexahydrophtalsäure

[1] Baeyer, Ann. **258**, 217 (1890).

[2] Mizerski, Ber. **4**, 558 (1871). — Baeyer, Ann. **166**, 350 (1873); Ann. **258**, 214 (1890).

Die trans-Cyclohexandicarbonsäure (1.2) ist in der That eine racemische Verbindung, welche sich vermittelst ihres Chininsalzes in zwei optisch active Säuren[1] spalten lässt [bei der cis-Säure gelingt dies nicht]. *Die d- und l-trans-Cyclohexandicarbonsäuren* schmelzen, schnell erhitzt, bei 179—183°, die racemische Säure bei 215°. Die Anhydride der activen Säuren schmelzen höher als die der racemischen (164° bezw. 140°). Besonders zu beachten ist, dass die geringe specifische Drehung der Säuren durch die Anhydrisirung unter Wechsel der Drehungsrichtung beträchtlich wächst:

Rechtssäure	$[\alpha]_D + 18 \cdot 2°$	Anhydrid $[\alpha]_D - 76 \cdot 7°$	in Aceton-Lösung.
Linkssäure	$[\alpha]_D - 18 \cdot 5°$	— $[\alpha]_D + 75 \cdot 8°$	

Die **Hexahydroisophtalsäuren**[2] sind ebenfalls in zwei raumisomeren Formen — sowohl durch Synthese, wie nach dem Reductionsverfahren aus Isophtalsäure — erhalten worden, welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze getrennt werden.

Die *cis-Cyclohexandicarbonsäure* (*1.3*) krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 161—163° und liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein Anhydrid, eine von PERKIN jr. zuerst beobachtete Thatsache, welche weiter unten (S. 863) theoretisch besprochen werden wird. Durch Behandlung mit Salzsäure im Rohr bei 180° wird die cis-Form theilweise in die

trans-Cyclohexandicarbonsäure (1.3) vom Schmelzpunkt 118—120° umgelagert, welche ihrerseits mit Salzsäure unter gleichen Bedingungen wieder theilweise in die cis-Säure zurückverwandelt wird. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht daraus das Anhydrid der cis-Form.

An den **Hexahydroterephtalsäuren**[3] wurden die durch Raumisomerie bei cyclischen Verbindungen bedingten Verhältnisse zuerst eingehender untersucht (vgl. S. 773 ff.).

Die *cis-Cyclohexandicarbonsäure (1.4)* ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 160° und ist „ein vollständiges Ebenbild der Maleïnsäure".

Die *trans-Cyclohexandicarbonsäure (1.4)* ist dagegen in Wasser schwer löslich, krystallisirt in kurzen Prismen und sublimirt beim Erhitzen „der Fumarsäure täuschend ähnlich". Demzufolge kann man annehmen, dass die leichtlösliche „maleïnoïde" Modification beide Carboxyle, wie die Maleïnsäure, auf der einen Seite der Ringebene, die andere „fumaroïde" entgegengesetzt, entsprechend der Fumarsäure, enthält. Keine der Hexahydroterephtalsäuren liefert aber wie die Maleïnsäure ein Anhydrid.

Von besonderem Interesse sind die Reactionen, durch welche die beiden Formen ineinander übergehen:

---

[1] WERNER u. CONRAD, Ber. **32**, 3046 (1899). — vgl. PROOST, Ber. **27**, 3185 (1894).

[2] PERKIN, Journ. Soc. **59**, 808 (1891). — BAEYER u. VILLIGER, Ann. **276**, 255 (1893).

[3] BAEYER, Ann. **245**, 170, 172 (1888). — HERRMANN, Ber. **21**, 1954 (1888). — STOHMANN u. KLEBER, J. pr. [2] **43**, 7 (1891). — MACKENZIE u. PERKIN, Journ. Soc. **61**, 175 (1892). — EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ann. **280**, 95 (1894).

I. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird die cis- in die trans-Form übergeführt.

II. Durch jede Substitution, welche an den die carboxyltragenden Kohlenstoffatomen vorgenommen wird, wandelt sich die eine in die andere Form theilweise um. So liefert die trans-Hexahydroterephtalsäure bei der Bromirung ein Gemenge von gleichen Teilen der maleïnoïden und der fumaroïden $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydroterephtalsäure, während bei der Reduction aus beiden Dibromderivaten wieder ein Gemenge der beiden Formen der bromfreien Hexahydrosäure gewonnen wird:

Das Verhalten der sechs verschiedenen hexahydrirten Cyclohexandicarbonsäuren bei der Anhydrisirung kann als eine wesentliche Stütze für die Baeyer'sche Theorie der Configuration des Hexamethylens angesehen werden. Denn bei der Annahme der S. 771 ff. näher begründeten sterischen Formel muss die cis-Hexahydrophtalsäure die beiden Carboxylgruppen auf der einen Seite der Hexamethylenringebene, die trans-Form dagegen auf verschiedenen Seiten enthalten. Erstere muss danach leicht ein Anhydrid liefern, während die Anhydrisirung bei letzterer durch die räumliche Entfernung der Carboxylgruppe wesentlich erschwert sein sollte:

Dies ist nun in der That der Fall; weiterhin ist aber auch aus den räumlichen Verhältnissen der Umstand leicht zu erklären, dass das Anhydrid der trans-Form

sich schon beim Schmelzen in das stabile cis-Anhydrid umlagert, während eine Rückverwandlung nicht möglich ist. Aus dieser Betrachtungsweise ergiebt sich auch, dass von den Hexahydro isophtalsäuren, in welchen die Carboxyle noch weiter räumlich entfernt sind, nur die glutarsäureartige cis-Form ein Anhydrid zu bilden im Stande ist, die trans-Form aber nicht:

COOH COOH → CO—O—CO

cis-Form Anhydrid derselben

COOH

COOH

trans-Form: Anhydrisirung sterisch verhindert.

Die cis-Hexahydro terephtalsäure liefert kein Anhydrid mehr, was nicht Wunder nehmen kann, da auch die entsprechende aliphatische Dicarbonsäure, die Adipinsäure, nur schwierig in ein Anhydrid umgewandelt wird. Wäre die Analogie der hydrirten Phtalsäuren mit den fetten Dicarbonsäuren vollständig, so müsste die cis-Hexahydroterephtalsäure bei der trockenen Destillation ihres Calciumsalzes ein Keton ergeben, welches in demselben Verhältniss zur Ausgangssäure stände wie Cyclopentanon zur Adipinsäure[1]:

$$\begin{array}{l} H_2C-CH_2\cdot COOH \\ | \\ H_2C-CH_2\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array}\!\!>CO; \quad \begin{array}{c} CH\cdot COOH \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ H_2C \quad CH_2 \\ CO \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH \end{array}.$$

Oxyderivate der Cyclohexandicarbonsäuren.

Eine Oxyhexahydroisophtalsäure[2] entsteht aus β-Ketohexahydrobenzoësäure durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des zunächst entstehenden Nitrils:

$$H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO-CH_2 \diagup \end{array} CH\cdot COOH \longrightarrow H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown \underset{\displaystyle CN}{C}(OH)-CH_2 \diagup \end{array} CH\cdot COOH$$

$$\longrightarrow H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown \underset{\displaystyle COOH}{C}(OH)-CH_2 \diagup \end{array} CH\cdot COOH.$$

[1] Vgl. Zelinsky, Ber. 34, 3798 (1901).

[2] Baeyer u. Tutein, Ber. 22, 2186 (1889).

Cyclohexandiol (1.3)-dicarbonsäure (1.3)[1] (Dioxyhexahydroisophtalsäure) wurde aus Dihydroresorcin auf analogem Wege gewonnen (vgl. S. 816). Interessant ist das Verhalten ihres Ammoniumsalzes, welches leicht unter Verlust von Ammoniak in ein Imid übergeht, das bei starker Reduction Piperidin liefert:

```
          C(OH)·COOH                            C(OH)——CO
  H₂C ⁄    ⁀    ＼CH₂                      H₂C ⁄  ⁀  ＼CH₂   ＼
     |            |                 ——→       |        |       >NH .
  H₂C ＼         ⁄C(OH)·COOH               H₂C ＼     ⁄C(OH)—CO
            CH₂                                  CH₂
```

Die Bildung eines Imids steht durchaus in Einklang mit der Anhydridbildung der cis-Hexahydroisophtalsäure selbst (S. 863).

Ketoderivate der Cyclohexandicarbonsäuren.

Cyclohexanon (2)-dicarbonsäure (1.4)[2] entsteht durch Reduction der Oxyterephtalsäure und geht leicht unter Kohlensäureverlust in γ-Ketohexahydrobenzoësäure über (vgl. S. 852).

Der wichtigste Repräsentant dieser Körperklasse ist die ***Cyclohexandion (2.5)-dicarbonsäure (1.4)*** oder **Succinylobernsteinsäure** bezw. deren **Diäthylester,** dessen Bedeutung für die synthetische Bearbeitung der hydroaromatischen Chemie, sowie für die experimentelle Beleuchtung der Frage nach der Constitution des Benzols mehrfach hervorgehoben wurde (vgl. S. 743 u. 765—766). Ebenda wurde auch der Beweis für seine Constitution erbracht.

Der Succinylobernsteinsäureester[3] krystallisirt in flachen Nadeln von bläulicher Fluorescenz, welche bei 126—127° schmelzen, und wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid tief kirschrot gefärbt.

Zur Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters werden 100 g Bernsteinsäureester mit einer Auflösung von 27 g Natrium in 150 ccm Alkohol 40 Stunden auf 110° am Rückflusskühler erhitzt. Nachher wird eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, dann mit verd. Schwefelsäure neutralisirt und der Ester aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca 85 g.

Der Succinylobernsteinsäureester verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure und wird leicht von wässerigen Alkalien aufgenommen, die Alkalisalze werden aber schon durch Kohlensäure zerlegt. Die freie

---

[1] Merling, Ann. **278**, 50 (1894).

[2] Baeyer u. Tutein, Ber. **22**, 2180 (1889).

[3] Fehling, Ann. **49**, 186 (1844). — Remsen, Ber. **8**, 1409 (1875). — Herrmann, Ann. **211**, 306 (1882). Ber. **16**, 1411 (1883); **19**, 2229 (1886). — Duisberg, Ber. **16**, 133 (1883). — Volhard, Ber. **16**, 134 (1883). — Wedel, Ann. **219**, 94 (1883). — Ebert, Ann. **229**, 55 (1885). — Baeyer, Ber. **19**, 432 (1886). — Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. **20**, 1308 (1887). — Baeyer u. Noyes, Ber. **22**, 2168 (1889). — Piutti, Gazz. chim. **20**, 167 (1890). — Claisen, Ann. **291**, 46 (1896).

Säure wird durch Normalnatronlauge aus dem Ester bereitet; sie bildet mikroskopische Nadeln, welche bei 200° Kohlensäure entwickeln und dabei ohne zu schmelzen in p-Diketohexamethylen übergehen.

Ueber die Bindungsart der Sauerstoffatome[1] im Succinylobernsteinsäureester haben erhebliche Meinungsverschiedenheiten bestanden; einerseits wurde er als Diketonsäureester, andererseits als Dioxydihydroterephtalsäureester angesehen:

$$\begin{array}{c} CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ H_2C \quad\quad CO \\ OC \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ H_2C \quad\quad C\cdot OH \\ OH\cdot C \quad\quad CH_2 \\ C\cdot CO\cdot OC_2H_5 \end{array}.$$

Für erstere Formel spricht z. B. die Ueberführbarkeit in Diketohexamethylen und Isonitrosobernsteinsäure (vgl. S. 766), für die zweite der leichte Uebergang in Dioxyterephtalsäurederivate. Diese Fähigkeit der Ketonsäureester, tautomer zu reagiren, ist aber bei anderen Verbindungen, dem Acetessigester, Acetylaceton u. a. m., so eingehend untersucht worden, dass es nicht angezeigt erscheint, an dieser Stelle darauf näher einzugehen; vgl. auch Benzoylessigester, S. 727—728.

Der Succinylobernsteinsäureester reagirt mit Phenylhydrazin unter Bildung zweier isomerer Hydrazoverbindungen[2], denen folgende Constitution zugewiesen wurde:

$$\begin{array}{c} C\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ H_2C \quad\quad C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C \quad\quad CH_2 \\ C\cdot CO\cdot OC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ HC \quad\quad C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C \quad\quad CH \\ CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \end{array}.$$

Mit Hydroxylamin entsteht unter teilweiser Oxydation Chinondioximdicarbonester[3].

Ueberführung der Succinylobernsteinsäure in Terephtalsäure. Durch Erhitzen des Succinylobernsteinsäureesters mit Ammoniumacetat entsteht ein Diimid, welches durch Brom zu Diamidoterephtalester oxydirt wird. Letzterer lässt sich durch Diazotirung nach der Sandmeyer'schen Methode in einen chlorhaltigen Terephtalester überführen, aus welchem durch vorsichtige Reduction und darauffolgende Verseifung Terephtalsäure gewonnen wird. So wurde zuerst der Zusammenhang vom Succinylobernsteinsäureester mit der Terephtalsäure dargelegt[4] (vgl. S. 767):

---

[1] Hantzsch u. Herrmann, Ber. **20**, 201 (1887). — Nef, Am. chem. journ. **12**, 379—425 (1890). Ann. **258**, 264 (1890). — Claisen, Ann. **291**, 46 (1896). — Drude, Ber. **30**, 956 (1897).

[2] Knorr u. Bülow, Ber. **17**, 2053 (1884). — Baeyer, Jay u. Jackson, Ber. **24**, 2690 (1891). — Baeyer u. v. Brüning, Ber. **24**, 2692 (1891).

[3] Jeanrenaud, Ber. **22**, 1282 (1889). [4] Baeyer, Ber. **19**, 429 (1886).

$HC\cdot CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, $C{=}NH$, $HN{=}C$, CH_2, $HC\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $C{-}CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, $C\cdot NH_2$, $NH_2\cdot C$, CH_2, $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶

Diimid des Succinylobernsteinsäureesters — Tautomere Form

$CO\cdot OC_2H_5$, NH_2, NH_2, $CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $CO\cdot OC_2H_5$, Cl, (?), Cl, $CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $COOH$, $COOH$.

Diamidoterephtalsäureester — Chlorhaltiger Terephtalsäureester — Terephtalsäure

Die Ueberführung des Succinylobernsteinsäureesters in p-Dioxyterephtalsäure ist schon S. 657 ff. ausführlich behandelt worden.

Umwandlung des Succinylobernsteinsäureesters in $\varDelta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid[1] reagirt der Ester in der Enolform, indem die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden. Es entsteht Dichlordihydroterephtalsäureester, welcher durch Reduction und Verseifung in $\varDelta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure übergeht (vgl. S. 872):

$C\cdot CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, $C\cdot OH$, $OH\cdot C$, CH_2, $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, CCl, ClC, CH_2, $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $C\cdot COOH$, H_2C, CH, HC, CH_2, $C\cdot COOH$.

Eine Ueberführung des Succinylobernsteinsäureesters in Tetrahydro- und Hexahydro-Terephtalsäurederivate[2] erfolgt durch Reduction mit Natriumamalgam; man erhält ein Gemenge von Dioxytetra- und Dioxyhexahydro-Terephtalsäureestern:

$C\cdot CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, $C\cdot OH$, $OH\cdot C$, CH_2, $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, $CH\cdot OH$, $HO\cdot C$, CH_2, $C\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$, H_2C, $CH\cdot OH$, $HO\cdot HC$, CH_2, $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$.

Zur Darstellung von Homologen des Succinylobernsteinsäureesters[3] wird aus letzterem durch Natriumalkoholat die Mononatrium- oder Dinatrium-Verbindung bereitet und die alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Alkyljodid gekocht. So entstehen zwei Reihen

---

[1] Levy u. Curchod, Ber. **22**, 2106 (1889).
[2] Stollé, Ber. **33**, 390 (1900).
[3] Baeyer, Ber. **25**, 2122 (1892); **26**, 232 (1893).

von Alkylderivaten, deren eine grössere Zahl untersucht wurde (vgl. S. 744):

$C_2H_5O\cdot OC\cdot C\cdot CH_2$, H_2C, CO, OC, CH_2, $HC\cdot CO\cdot OC_2H_5$ und $C_2H_5O\cdot OC\cdot C\cdot CH_2$, H_2C, CO, OC, CH_2, $CH_3\cdot C\cdot CO\cdot OC_2H_5$.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-Succinylobernsteinsäureester wird ein Diacetylderivat[1] gewonnen, welches in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 168—169° krystallisirt und von verdünnter Natronlauge wieder in Succinylobernsteinsäureester und Essigsäure gespalten wird.

Noch ein anderes Diacetylderivat der Succinylobernsteinsäure ist anzuführen, welches sich aus Oxydehydracetsäure mit concentrirter Salzsäure bildet:

$CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C(H)(CO\cdot CH_3)(COOH)$
$HOOC$, $CH_3\cdot CO$ $>C(H)-CO-C(OH)-CO\cdot CH_3$
Oxydehydracetsäure

= $CH_3\cdot CO\cdot CH$, CO, $CH\cdot COOH$, $HOOC\cdot CH$, CO, $CH\cdot CO\cdot CH_3$ $+ 2CH_3\cdot COOH$,

und somit eine Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure[2] darstellt.

Durch Anlagerung von Malonsäureester an Aethylidenacetessigester entsteht ein Dicarbonsäureester des Methyldihydroresorcins[3]:

$C_2H_5O\cdot OC\cdot C(CO\cdot CH_3)=CH\cdot CH_3$ $+$ $CO\cdot OC_2H_5$, $CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5$ $\rightarrow$ CH_3, CO, CO, $C_2H_5O\cdot OC\cdot HC$, $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$, $CH\cdot CH_3$.

E. Dicarbonsäuren des Cyclohexens.

Die Theorie sieht für die Tetrahydrophtalsäure vier Structurisomere:

COOH, COOH (Δ^1); COOH, COOH (Δ^2); COOH, COOH (Δ^3); COOH, COOH (Δ^4),

für die **Tetrahydroterephtalsäure** deren nur zwei voraus:

---

[1] Wedel, Ann. **219**, 86 (1883). — Baeyer, Ber. **19**, 428 (1886). — Nef, Am. chem. journ. **12**, 416 (1890).
[2] Feist, Ber. **25**, 318 (1892). [3] Knoevenagel, Ber. **27**, 2344 (1894).

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure (Strukturformel: C·COOH, H_2C, CH, H_2C, CH_2, C, H, COOH)

Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure (Strukturformel: H, COOH, C, H_2C, CH, H_2C, CH, C, H, COOH),

von denen die Letztere in zwei raumisomeren Modifikationen, einer cis- und einer trans-Form existiren sollte. Im Verlaufe der umfassenden Untersuchungen BAEYER's über die Hydrirungsprodukte der drei Phalsäuren — Untersuchungen, welche für unsere Kenntniss der Beziehungen zwischen aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen wie für die experimentelle Behandlung der Hydrirungsprocesse gleich bedeutungsvoll waren (vgl. S. 56 ff., 768 ff.) — sind besonders die Tetrahydroterephtalsäuren aufgeklärt worden, während die Constitutionsauffassung bei den Tetrahydrophtalsäuren nicht ganz sicher gelegt und vielfach lediglich auf Analogieschlüssen aufgebaut ist. Es ist daher zweckmässig, zuerst auf die Tetrahydroterephtalsäuren näher einzugehen.

Constitution der Tetrahydroterephtalsäuren. Die eine tetrahydrirte Säure entsteht bei der Reduction mehrerer Dihydrosäuren (vgl. S. 872 u. 873) und tritt immer in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen, die sich durch gleichartiges chemisches Verhalten als raumisomer zu erkennen geben, auf, kann demnach nur die Δ^2-Tetrahydrosäure sein. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Säure die Umlagerungsfähigkeit der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren zeigt; denn mit Natronlauge gekocht, geht sie in eine andere Säure über, welche nicht in raumisomeren Formen existirt. Da die Formel der Tetrahydroterephtalsäure nur zwei structurisomere Verbindungen zulässt, muss diese andere Säure die Δ^1-Tetrahydrosäure sein, welche die Doppelbindung in der $\alpha\beta$-Stellung zu einem Carboxyl enthält (vgl. oben die Formeln).

Cyclohexen (1)-dicarbonsäure (1.4) (Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure)[1] entsteht als directes Produkt der Reduction, wenn man die Reduction der Terephtalsäure mit Natriumamalgam in der Siedehitze vornimmt. Sie krystallisirt in kurzen dicken Prismen, welche oberhalb 300° sublimiren.

Sie wird auch aus dem Monobromirungsprodukt der Hexahydroterephtalsäure durch alkoholisches Kali gewonnen. Hierdurch wird die Annahme, dass das Bromatom bei der Bromirung der Hexahydrosäure in α-Stellung tritt (vgl. S. 842—843), wesentlich gestützt. Das durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Δ^1-Tetrahydro-

[1] BAEYER, Ann. **245**, 160 (1888); **251**, 281 (1889). — HERB, Ann. **258**, 32 (1890). — EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ann. **280**, 94 (1894). — STOHMANN u. KLEBER, J. pr. [2] **43**, 5 (1891).

säure erhaltene Produkt, die β-Bromhexahydroterephtalsäure, ist nämlich von dem Bromirungsprodukt der Hexahydrosäure verschieden:

COOH Br — C — H_2C CH_2 H_2C CH_2 — C — H COOH ⟶ C·COOH — H_2C CH H_2C CH — C — H COOH ⟶ COOH H — C — H_2C CHBr H_2C CH_2 — C — H COOH.

Die Δ^1-Tetrahydrosäure lässt sich sehr schwer zu Hexahydroterephtalsäure reduciren.

cis- und trans-Cyclohexen(2)-dicarbonsäure(1.4) (Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure)[1] bilden sich bei der Reduction der $\Delta^{1.3}$- und $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephtalsäure, ein Vorgang, der später noch erläutert werden wird (vgl. S. 873):

COOH — C — H_2C CH H_2C CH — C — COOH ⟶ COOH H — C — H_2C CH H_2C CH — C — COOH H ⟵ COOH — C — HC CH HC CH_2 — C — COOH H.

Die eine Form ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in blätterigen Krystallen. Die andere wird von Wasser schwer aufgenommen und kommt in rhomboederartigen Krystallen heraus, welche bei 220° schmelzen. Man fasst, indem man die analogen Verhältnisse bei der Maleïnsäure und Fumarsäure berücksichtigt, die leicht lösliche Säure als die cis-Form, die schwer lösliche als die trans-Form auf.

Beide Modificationen werden durch Natronlauge in dieselbe Δ^1-Tetrahydrosäure umgelagert. Bei der Reduction bleiben sie als $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren unverändert.

Unter den Tetrahydrophtalsäuren[2] wird diejenige Säure, welche bei der Reduction der Phtalsäure mit Natriumamalgam in der Siedehitze als Hauptprodukt entsteht, als **Δ^2-Tetrahydrophtalsäure** angesehen; ihre Bildung aus Sedanonsäure wurde S. 858 erwähnt. Durch Erhitzen über den Schmelpunkt geht sie in das Anhydrid einer anderen Säure über, die sich nach ihrem chemischen Verhalten als **Δ^1-Tetrahydrophtalsäure** charakterisiren lässt; während sie nämlich durch starkes Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wieder in die Δ^2-Säure umgelagert wird, zeigt ihre Oxydirbarkeit zu Adipinsäure, dass sich die Doppelbindung in der Δ^1-Stellung befindet:

---

[1] Baeyer, Ann. **251**, 306 (1889). — Herb, Ann. **258**, 46 (1890).

[2] Baeyer, Ann. **166**, 346 (1872); **258**, 199 (1890); **269**, 208 (1892). — Astié, Ann. **258**, 198 (1890). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **43**, 538 (1891). — Auwers, Koebner u. v. Meyenburg, Ber. **24**, 2901 (1891).

$$\text{Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (-COOH, -COOH)} \longrightarrow \text{H}_2\text{C(CH}_2\text{)(COOH)} \ldots \text{H}_2\text{C(CH}_2\text{)(COOH)}.$$

Ketoderivate einer **Methyltetrahydroisophtalsäure**[1] sind die zahlreichen Dicarbonsäureester, welche als Zwischenprodukte bei der Darstellung der Cyclohexenone aus Acetessigester und verschiedenen Aldehyden entstehen (vgl. S. 745 bis 746).

So wird aus Formaldehyd und Acetessigester die *1-Methylcyclohexen (1)-on (3)-Dicarbonsäure (4.6)*[2] als Diäthylester durch Destilliren des zunächst gebildeten Condensationsproduktes mit Wasserdampf erhalten:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ \quad >CH_2 \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ \| \qquad\quad >CH_2 \\ HC\text{—}CO\text{—}CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \end{matrix}.$$

F. *Dicarbonsäuren des Cyclohexadiëns.*

Erheblich complicirter als bei den Tetrahydroverbindungen gestaltet sich die Constitutionsbestimmung bei den dihydrirten Benzoldicarbonsäuren. Von der Discussion der sehr eingehend untersuchten Dihydrophtalsäuren, deren bereits 6 Structurisomere möglich sind, muss hier abgesehen und auf die Original-Litteratur[3] verwiesen werden.

Constitution der Dihydroterephtalsäuren. Folgende vier Structurformeln sind für Dihydroterephtalsäuren möglich:

CH·COOH / HC=CH, HC=CH / CH·COOH	C·COOH / HC, CH / HC, CH₂ / CH·COOH	C·COOH / H₂C, CH / HC, CH₂ / C·COOH	C·COOH / H₂C, CH / H₂C, CH / C·COOH
[cis und trans] $\Delta^{2.5}$	$\Delta^{1.5}$	$\Delta^{1.4}$	$\Delta^{1.3}$

Dihydroterephtalsäure.

Beim ersten dieser Structurfälle besteht noch die Möglichkeit des Auftretens in zwei raumisomeren Formen. Sämmtliche fünf Möglichkeiten sind realisirt. Da nun auch die drei theoretisch möglichen Tetrahydroterephtalsäuren (S. 868) und die beiden theoretisch möglichen

[1] Vgl. über Tetrahydroisophtalsäure selbst: Lawrence u. Perkin, Chem. Centralbl. **1901 I**, 822.

[2] Knoevenagel u. Klages, Ann. **281**, 96 (1894). — Vgl. auch: Knoevenagel, Ber. **26**, 1085 (1893). Ann. **288**, 321 (1895).

[3] Baeyer, Ann. **258**, 145 (1890); **269**, 189 (1892). — Astié, Ann. **258**, 1?? (1890). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **43**, 538 (1891). — Proost, Ber. **27**, 3185 (1894).

Hexahydroterephtalsäuren (S. 861) bekannt sind, so bietet nach BAEYER's Untersuchungen die Reihe der von der Terephtalsäure ableitbaren Hydrirungsprodukte keine Lücke mehr dar.

Reducirt man die Terephtalsäure[1] vorsichtig mit Natriumamalgam unter Kühlung und leitet Kohlensäure ein, um die umlagernde Wirkung der entstehenden Natronlauge zu verhindern, so wird eine dihydrirte Säure gewonnen, welche stets in einer schwer und einer leicht löslichen Form von ganz gleichem chemischen Verhalten auftritt. Da diese Erscheinung nur durch Raumisomerie zu erklären ist, so muss dieser Säure die Formel einer $\Delta^{2.5}$-Dihydrosäure zukommen, weil sie die einzige ist, welche von den vier möglichen Structurformeln die für das Zustandekommen einer Raumisomerie nothwendige Bedingung, Gegenwart zweier Wasserstoffatome in $\alpha\alpha$-Stellung, erfüllt. Mit dieser Annahme steht das sonstige Verhalten der Säure im Einklang.

Die Säure enthält zwei Wasserstoffatome sehr locker gebunden, sie reducirt leicht salpetersaures Silber. Durch Permanganat wird sie sofort zu Terephtalsäure oxydirt. Dieser Umstand erklärt sich daraus, dass die beiden doppelten Bindungen in Folge ihrer negativen Natur das Wasserstoffatom neben der Carboxylgruppe beweglich machen, ähnlich wie die beiden Carboxylgruppen die zwischenstehenden Wasserstoffatome im Acetessigester beeinflussen:

$$HO_2C\cdot CH\langle{CH{=}CH \atop CH{=}CH}\rangle CH\cdot CO_2H \qquad {CH_3\cdot CO \atop CO\cdot OC_2H_5}\rangle CH_2 .$$

Eine Säure $HO_2C\cdot CH\langle{CH{=}CH \atop CH_2{-}CH}\rangle C\cdot CO_2H$ ($\Delta^{1.5}$), bei der nur eine doppelte Bindung dem Wasserstoffatom benachbart ist, reducirt Silbernitrat viel langsamer.

Die bei der Reduction der Terephtalsäure zunächst entstehende Dihydroterephtalsäure enthält zwei doppelte Bindungen, welche sich beide in $\beta\gamma$-Stellung zu beiden Carboxylgruppen, also in doppelt labiler Lagerung befinden. Es wird also zweimal Wanderung einer doppelten Bindung von der $\beta\gamma$- in die stabile $\alpha\beta$-Stellung eintreten können:

H, COOH / C / HC=CH / HC=CH / C / H, COOH	$\xrightarrow{H_2O}$	COOH / C / HC=CH / HC CH_2 / C / H, COOH	$\xrightarrow{NaOH}$	COOH / C / H_2C CH / HC CH_2 / C / COOH .
doppelt labil; $\Delta^{2.5}$		einfach labil, einfach stabil; $\Delta^{1.5}$		doppelt stabil; $\Delta^{1.4}$

[1] BAEYER, Ann. **245**, 143 (1888); **251**, 264 (1889). — HERB, Ann. **258**, 1 (1890). — STOHMANN u. KLEBER, J. pr. [2] **43**, 3 (1891).

Beim Kochen der Säure mit Wasser tritt nun thatsächlich eine neue Dihydrosäure auf, wobei die Erscheinungen der Raumisomerie verschwinden. Dieses erste Umwandlungsprodukt, welches man demnach als $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephtalsäure betrachten wird, geht dann beim Kochen mit Natronlauge in eine dritte Dihydrosäure über, welche sich nicht weiter verändern lässt und dementsprechend als $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephtalsäure aufzufassen ist.

Dieselbe Säure wird synthetisch[1] aus Succinylobernsteinsäureester (vgl. S. 866) gewonnen. Diese Synthese spricht gleichfalls sehr zu Gunsten der $\Delta^{1.4}$-Formel.

Bei der Behandlung mit Bromwasserstoff erhält man aus der $\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure weiter eine Dibromhexahydroterephtalsäure, welche bei der Reduction Hexahydroterephtalsäure liefert:

C·CO₂H / H₂C, CH / HC, CH₂ / C·CO₂H ⟶ CH·CO₂H / H₂C, CH·Br / Br.HC, CH₂ / CH·CO₂H ⟶ CH·CO₂H / H₂C, CH₂ / H₂C, CH₂ / CH·CO₂H.

Dies ist auch zu erwarten, da die beiden Bromatome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen substituirt sind (vgl. S. 843).

Es bleibt nun nur noch die Existenz der vierten Säure, nämlich der $\Delta^{1.3}$-Dihydrosäure, zu ermitteln und ihre Constitution zu belegen. Eine vierte Dihydrosäure entsteht aus der $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydroterephtalsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali. Für diese Abspaltung sind zwei Möglichkeiten gegeben:

CO₂H Br / C / H₂C, CH₂ / H₂C, CH₂ / C / CO₂H Br ⟶ I. HO₂C·C / H₂C, CH / H₂C, CH / HO₂C·C ($\Delta^{1.3}$) oder II. HO₂C·C / H₂C, CH / HC, CH₂ / HO₂C·C ($\Delta^{1.4}$).

Da nun diese vierte Dihydrosäure im Gegensatz zu den drei anderen mit Bromwasserstoff eine Dibromhexahydroterephtalsäure liefert, welche bei der Reduction in die Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure übergeht, so sollten die Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome getreten sein (vgl. S. 768, 771, 843):

C·COOH / H₂C, CH / H₂C, CH / C·COOH ⟶ H COOH / C / H₂C, CHBr / H₂C, CHBr / C / H COOH ⟶ H COOH / C / H₂C, CH / H₂C, CH / C / H COOH.

[1] Levy u. Curchod, Ber. 22, 2106 (1889).

Eine solche Anlagerung ist aber nur möglich, wenn die vierte Dihydrosäure der Formel I entspricht, also die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure darstellt. Beim Kochen mit Natronlauge endlich lagert sie sich in die stabilere $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure um.

Interessant ist das Verhalten der vier Dihydroterephtalsäuren bei der Reduction.

Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure wird bei der Reduction in der Kälte nicht verändert, in der Wärme umgelagert; dies steht mit dem Verhalten der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren in Einklang. Die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure liefert die Δ^{2}-Tetrahydrosäure, indem die $\alpha\beta$-Doppelbindung aufgehoben, die $\beta\gamma$-Doppelbindung unverändert bleibt:

COOH; H COOH → H COOH; H COOH .

Auch die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure, welche beide doppelte Bindungen in $\alpha\beta$-Stellung besitzt, geht in die Δ^{2}-Tetrahydrosäure über. Diese Umwandlung:

C·COOH, H_2C, CH, H_2C, CH, C·COOH → HC·COOH, H_2C, CH, H_2C, CH, HC·COOH

entspricht dem durchgehends beobachteten Verhalten eines „Systems conjugirter Doppelbindungen" (vgl. S. 685—686). Sie gab Baeyer Veranlassung, auf die Allgemeinheit des eigenthümlichen Verhaltens dieser Systeme bei der Addition hinzuweisen.

Abnorm verhält sich allein die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure, indem sie ebenfalls zu Δ^{2}-Tetrahydrosäure reducirt wird. Sie sollte eigentlich die Δ^{1}-Tetrahydrosäure liefern. Baeyer erklärt diese Anomalie damit, dass während der Reduction eine Anlagerung von Wasser stattfindet, welches sich dann in der Richtung Δ^{2} wieder abspaltet:

COOH; COOH → H COOH; H·OH; COOH → H COOH; H COOH .

Die Tabelle Nr. 71 auf S. 874 zeigt den genetischen Zusammenhang der verschiedenen hydrirten Terephtalsäuren unter einander.

Tabelle Nr. 71: Uebersicht über den Zusammenhang der Hydroterephtalsäuren.

$\Delta^{2.5}$-Dihydrosäure entsteht bei der Reduction der Terephtalsäure.

|

$\Delta^{1.5}$-Dihydrosäure daraus durch Kochen mit Wasser.

$\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure durch Kochen mit Natronlauge.

Δ^{2}-Tetrahydrosäure durch Reduction der $\Delta^{1.5}$-Dihydrosäure.

$\Delta^{1.3}$-Dihydrosäure durch Behandlung des Dibromids der Δ^{2}-Tetrahydrosäure mit Kalilauge.

Δ^{1}-Tetrahydrosäure durch Kochen der Δ^{2}-Tetrahydrosäure mit Natronlauge.

Hexahydrosäure durch Reduction des Hydrobromids der Δ^{1}-Tetrahydrosäure.

G. *Hydroaromatische Polycarbonsäuren.*

Eine ***Cyclohexantricarbonsäure***[1] bildet sich als Zwischenprodukt bei der Synthese der Hexahydroterephtalsäure durch Erhitzen von Butantetracarbonsäureester, Natrium und Aethylenbromid und darauf folgende Verseifung des zunächst entstandenen Produktes:

$$(CO_2\cdot C_2H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + C_2H_4Br_2 \longrightarrow$$

$$(CO_2\cdot C_2H_5)_2C:(CH_2\cdot CH_2)_2:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \longrightarrow HO_2C\cdot HC\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}C(CO_2H)_2.$$

Beim Erhitzen geht sie unter Verlust von Kohlensäure in Hexahydroterephtalsäure über.

Ein Triketoderivat der Cyclohexantricarbonsäure (1.3.5) ist die S. 661 behandelte Phloroglucintricarbonsäure.

Die ***1-Methylcyclohexadiën (2.4)-tricarbonsäure (1.3.5)*** (Methyldihydrotrimesinsäure[2] entsteht bei der Condensation der Brenztraubensäure. Der Vorgang dieser Condensation ist bereits S. 589 besprochen worden.

Sie geht bei der Oxydation in Methylisophtalsäure über; bei der Reduction liefert sie eine Methyltetrahydrotrimesinsäure, welche wahrscheinlich *1-Methylcyclohexen (3)-tricarbonsäure (1.3.5)* ist (vgl. S. 588—589):

Methylisophtalsäure (Uvitinsäure) ⟵ Methyldihydrotrimesinsäure ⟶ Methyltetrahydrotrimesinsäure

[1] Mackenzie u. Perkin, Journ. Soc. 61, 174 (1892).

[2] Wolff, Ann. 305, 125 (1898). — Ueber Tetrahydrotrimesinsäure vgl. Lawrence u. Perkin, Chem. Centralbl. 1901 I, 822.

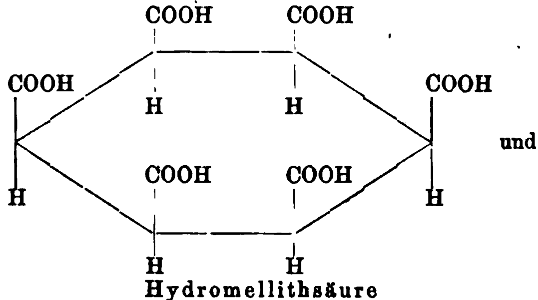
Die Cyclohexantetracarbonsäure[1] ist als Zwischenprodukt der Synthese der Hexahydroisophtalsäure S. 742 sub c bereits erwähnt worden.

Ein Analogon des Succinylobernsteinsäureesters mit vier Carboxäthylgruppen ist der ***Cyclohexandion (3.6)-tetracarbonsäureester (1.2.4.5)*** (Diketohexamethylentetracarbonsäureester)[2]. Er wird bei der Reduction des Hydrochinontetracarbonsäureesters (vgl. S. 661—662) mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung gewonnen und in diesen Ester durch Oxydation mit Brom wieder zurückverwandelt:

OH — $C_2H_5O\cdot OC$, $CO\cdot OC_2H_5$, $C_2H_5O\cdot OC$, $CO\cdot OC_2H_5$ — OH ⇄ CO — $C_2H_5O\cdot CO\cdot HC$, $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$, $C_2H_5O\cdot CO\cdot HC$, $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$ — CO.

Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen Nadeln, welche bei 110° in die wasserfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 142—144° übergehen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Als Diketon wird er durch seine Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin charakterisirt.

Von allgemeinerem Interesse ist die Hexacarbonsäure des Cyclohexans, die **Hydromellithsäure**[3], mit deren Entdeckung Baeyer seine grundlegenden Untersuchungen über die Hydrirungsprodukte des Benzols begonnen hat. Sie entsteht beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung der Mellithsäure (Benzolhexacarbonsäure) (vgl. S. 592) mit Natriumamalgam und bildet einen Syrup, der zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Eine stereoisomere Modification, die **Isohydromellithsäure**[4], wird aus dieser Säure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhalten; sie krystallisirt aus Wasser in grossen vierseitigen Prismen. Die Isomerie der beiden Säuren wird jetzt auf verschiedene räumliche Stellung der Carboxylgruppen zur Hexamethylenringebene zurückgeführt, was z. B. durch die nachstehenden beiden Raumformeln ausgedrückt werden kann:



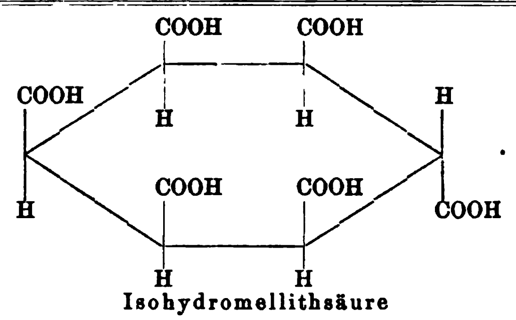
Hydromellithsäure

[1] Perkin, Journ. Soc. 59, 804 (1891). — Perkin u. Prentice, Journ. Soc. 59, 990 (1891).

[2] Nef, Ann. 237, 30 (1887); 258, 295 (1890). — v. Pechmann u. Wolmann, Ber. 30, 2569 (1897).

[3] Baeyer, Ann. Suppl. 7, 15 (1870). Ann. 166, 325 (1873). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] 43, 542 (1891). — v. Loon, Ber. 28, 1271 (1895).

[4] Baeyer, Ann. Suppl. 7, 15 (1870).



Isohydromellithsäure

Sie bilden vielleicht das älteste bekannte Beispiel der cyclischen cis- und trans-Isomerie, welches aber erst lange Zeit nach Entdeckung der Isomerie in diesem Sinne gedeutet wurde (vgl. Benzolhexachloride S. 788, Inosite S. 806).

Die in obigen Raumformeln ausgedrückte Hypothese über die Configuration der isomeren Hydromellithsäuren findet eine Stütze in ihrem Verhalten bei der Esterificirung. Die Hydromellithsäure lässt sich nämlich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern, während die Isohydrosäure einen Monoester liefert. Dieses Verhalten macht es im Hinblick auf die Victor Meyer'sche Esterificirungsregel (vgl. S. 543ff.) wahrscheinlich, dass in der ersteren Säure alle Carboxylgruppen auf der einen Seite der Ringebene sich befinden, in der zweiten ein Carboxyl auf einer anderen Seite als die übrigen Carboxylgruppen steht. Wenn sich eine der beiden Säuren in optisch-active Formen spalten liesse, würde sich allerdings eine wesentlich andere Vertheilung der Carboxylgruppen ergeben (vgl. S. 806).

Das Verhalten der Hexahydromellithsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ist schon S. 591 besprochen worden. Es entstehen Prehnitsäure und Mellophansäure. Bei der Reduction dieser Säuren werden tetrahydrirte Tetracarbonsäuren des Benzols erhalten[1].

Einundvierzigstes Kapitel.

Die Derivate der hydrirten Cymole.

(Chemie der monocyclischen Terpenkörper.)

Auf die wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse[2] und ihre Verbreitung in der Natur ist bereits S. 752ff. hingewiesen worden. Unter den aus natürlichen Stoffen isolirbaren Verbindungen kommen danach im Wesentlichen nur die drei Körperklassen der Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe in Betracht; cyclische Aldehyde sind bisher nur ganz vereinzelt, Säuren gar nicht aufgefunden worden.

---

[1] Baeyer, Ann. **166**, 325 (1873); **258**, 205 (1890).

[2] Die Chemie der Terpenkörper — monocyclischer und bicyclischer — ist in Heusler's Monographie „Die Terpene" (Braunschweig 1896) eingehend behandelt. seit deren Erscheinen freilich außerordentlich viel neues Material gesammelt und eine wesentliche Klärung der Constitutionsauffassung erzielt ist. Die in natürlichen Oelen vorkommenden Terpenkörper sind neuerdings in dem Werke „Die ätherischen Oele" von Gildemeister und Hoffmann (bearbeitet im Auftrage von Schimmel & Co.). (Berlin 1899) auf S. 152ff. geschildert.

Definition der Bezeichnung „Terpen“: Unter „Terpenen“ versteht man cyclische Kohlenwasserstoffe, welche aus pflanzlichen Oelen gewonnen werden und die empirische Formel $C_{10}H_{16}$ besitzen. Sie sind — soweit ihre Moleküle monocyclische Ringsysteme enthalten — zweifach ungesättigter Natur und leiten sich in der grösseren Mehrzahl vom hydrirten Paracymol, wenige vom Metacymol ab, z. B.:

Hexahydro-p-Cymol → Dipenten; Hexahydro-m-Cymol → Sylvestren.

Unter dem Namen „monocyclische Terpenkörper“ werden alle Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$, welche sich von Cymolen $C_{10}H_{14}$ ableiten, und sämtliche sauerstoff- und stickstoffhaltigen Derivate derselben zusammengefasst. „Bicyclische Terpenkörper“ sind die Substanzen mit Kernbindungen („Brückenbindungen“) im Molekül (vgl. S. 777, 780—782), zu denen das Caron, Pinen und der Campher gehören; sie sind im folgenden Kapitel (Kap. 42, S. 959ff.) behandelt.

Die sauerstoffhaltigen Terpenkörper $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ pflegte man früher unter den Bezeichnungen „Campherarten“ zusammenzufassen, weil zu ihnen der meist „Campher“ schlechthin genannte, praktisch wichtige und viel bearbeitete Japancampher gehört.

Im Anschluss hieran mag noch auf die Existenz einer anderen Art von terpenartigen Verbindungen, der Sesquiterpene hingedeutet werden. Sie besitzen die empirische Formel $C_{15}H_{24}$ und sind im Pflanzenreiche beinahe ebenso verbreitet wie die einfachen Terpene. Ueber ihre Constitution herrscht indessen noch vollständiges Dunkel. Unter Hemiterpenen versteht man Körper der empirischen Formel C_5H_8, deren Hauptvertreter das Isopren (vgl. Bd. I, S. 466) ist, welches bei der Destillation des Kautschuks entsteht.

Genetische Beziehungen zwischen Terpenkörpen einerseits, aliphatischen und aromatischen Verbindungen andererseits.

Der erste historisch interessante Versuch, durch Synthese zu einem Terpen zu gelangen, wurde im Jahre 1893 von Baeyer[1] unternommen, der mit Hülfe des Succinylobernsteinsäuresters auf dem S. 744 geschilderten Wege zu einem Dihydro-p-cymol gelangte. Dieser Versuch ist nun nicht als vollkommen gelungen anzusehen. Nach der

[1] Baeyer, Ber. 26, 232 (1893).

Synthese nämlich ist es wahrscheinlich, dass sich die beiden doppelten Bindungen im Hexamethylenring selbst befinden, während wir jetzt wissen, dass die Lage der einen der beiden doppelten Bindungen in der Seitenkette charakteristisch für die wichtigeren natürlichen Terpene ist:

Wahrscheinliche Constitution des BAEYER'schen synth. Terpen (vgl. S. 947)

Terpen par excellence: Dipenten bezw. Limonen

Man hat ziemlich lange zu dieser Erkenntniss gebraucht. GEORG WAGNER[1] war der erste, welcher 1894 auf speculativem Wege dazu gelangte, nachdem allerdings BAEYER[2] kurz vorher gezeigt hatte (1894), dass das Terpinolen eine doppelte Bindung in der Seitenkette enthält. Eingehend bewiesen wurden (1895) diese Constitutionsverhältnisse von WALLACH, TIEMANN und SEMMLER[3].

Aufzuführen sind ferner unter den synthetischen Arbeiten die noch nicht abgeschlossenen Versuche von HAGEMANN und CALLENBACH, welche ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$ der Para-Hydrocymolreihe ergaben (vgl. S. 746 u. 825—826), die Synthese eines inactiven Menthons durch EINHORN und L. KLAGES (S. 896) und die KNOEVENAGEL'schen Synthesen, welch' letztere aber zu den für die Chemie der natürlichen Verbindungen weniger wichtigen hydrirten Metacymolderivaten führen (vgl. S. 745 bis 746, 825).

Die Ueberführung der sogenannten „olefinischen Campherarten" d. h. Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{16}O$ mit offener Kohlenstoffkette in cyclische Terpenderivate ist S. 758ff. ausführlich behandelt worden. Linalool und Geraniol[4] wurden in Terpin, Terpineol und Dipenten, Citronellal in Isopulegon und Pulegon[5] umgewandelt. Da Linalool bezw. Geraniol mit synthetisch bereiteten Körpern in engem Zusammenhang stehen (vgl. S. 756ff.), so kann man ihre Umwandlungen in die natürlichen cyclischen Producte zu den absoluten Kohlenstoffsynthesen von Terpenkörpern hinzurechnen.

[1] GEORG WAGNER, Ber. **27**, 1636 (1894).

[2] BAEYER, Ber. **27**, 436 (1894).

[3] WALLACH, Ber. **28**, 1773 (1895). — TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **28**, 1778, 2141 (1895).

[4] BERTRAM u. WALBAUM, J. pr. [2] **45**, 601 (1892). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **28**, 2137 (1895).

[5] TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **30**, 22 (1897). — STEPHAN, J. pr. [2] **58**, 109 (1898).

Der Weg der directen Hydrirung aromatischer Verbindungen, d. h. des Cymols oder seiner Derivate, wurde für die Gewinnung von der Terpengruppe angehörigen Verbindungen bisher noch wenig beschritten. Hier ist nur die Reduction des p-Cymols zu p-Hexahydrocymol mittelst reducirten Nickels bei 170—200° von SABATIER und SENDERENS[1] aufzuführen.

Es liessen sich aber gewiss manche der auf S. 747 ff. beschriebenen Arten der Hydrirung von Benzolderivaten auch auf das Cymol anwenden, wenn man dasselbe in Form von Carbonsäuren, Phenolen etc. der Reduction unterwirft.

Die Hydroparacymolderivate lassen sich in Verbindungen der Fettreihe mit gleicher Kohlenstoffzahl umwandeln; ein solcher Fall ist S. 761 besprochen, aber noch andere ähnliche sind beobachtet worden.

Besonders zahlreich sind Uebergänge der Terpene und ihrer Abkömmlinge in aromatische Verbindungen. Solche sind häufig sehr leicht zu bewirken, da die Terpene $C_{10}H_{16}$ nur zwei Wasserstoffatome mehr als das Cymol $C_{10}H_{14}$ besitzen, das Carvon, ein Keton $C_{10}H_{14}O$, mit Carvacrol — einem Phenol des Cymols — isomer ist.

So verwandelt sich das „Terpinen" genannte Terpen leicht in Paracymol; das Keton Carvon isomerisirt sich beim Kochen mit Mineralsäuren zu Carvacrol (S. 377). Je nachdem ein derartiger Uebergang leichter oder schwerer zu bewerkstelligen ist, kann man mit grösserer oder geringerer Sicherheit auf eine gleichartige Anordnung des Kohlenstoffskeletts im Ausgangs- wie im Umwandlungs-Produkt schliessen. Es ist also der Uebergang der Terpenkörper in aromatische Verbindungen ein wesentliches Mittel zur Constitutionsbestimmung der ersteren (vgl. S. 883 ff.).

Methoden der Reindarstellung der Terpenkörper aus den natürlichen Pflanzenölen.

Die Grossindustrie, welche sich mit der Darstellung und Verwerthung der Terpenkörper beschäftigt, hält ihre Verfahren sorgfältig geheim. Es wird hier nur am Platze sein, den allgemeinen Weg zu beschreiben, welchen der Chemiker, dem nicht die Erfahrungen und die Mittel der Grossindustrie zu Gebote stehen, im Laboratorium einzuhalten hat.

Die gebräuchlichste Methode der Isolirung der Terpenderivate aus den Pflanzen ist auf ihre Eigenschaft, mit Wasserdampf sich leicht zu verflüchtigen, begründet. Die Pflanzentheile, aus denen das Oel gewonnen werden soll, werden in einer Metallblase mit Wasserdampf behandelt; die auf den wässerigen Destillaten schwimmende ölige Schicht wird je nach der Menge entweder abgehoben oder ausgeäthert und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat zunächst einer fractionirten Destillation in weiteren Grenzen unterworfen.

[1] Compt. rend. 132, 568 (1901).

Die von 150—240° siedenden Antheile können Derivate des hydrirten Cymols enthalten. Zum zweiten Male fractionirt man in engeren Grenzen (auch im Vacuum). Die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ sieden meistens von 140—190°, Alkohole und Ketone von 190—235°. Unter den höher siedenden Produkten können Ester der Alkohole sich befinden. Eine weitere Trennung lässt sich durch Destillation bei Gemischen mehrerer Körper schwer erreichen. Man ist dann auf chemische Methoden angewiesen, d. h. darauf, krystallisirbare additionelle Verbindungen oder bei Alkoholen durch Veresterung hoch siedende Ester darzustellen.

Statt die Pflanzentheile mit Wasserdampf zu behandeln, kann man die Terpenderivate auch daraus mit Lösungsmitteln extrahiren. Zu dem Zwecke digerirt man mit Aether, Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff, fractionirt den nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand im Vacuum und geht dann zu den später beschriebenen Reinigungsmethoden über.

Eine besonders für die Isolirung von feineren Riechstoffen aus Blüthen häufig benützte Methode ist die sogenannte „Enfleurage", welche in Südfrankreich, in Grasse, in grossem Maassstab angewendet wird. Bei diesem Verfahren werden die Blüthen, welche extrahirt werden sollen, einige Zeit auf Flächen, die mit Fetten (oder Vaseline) bestrichen sind, ausgebreitet. Letztere nehmen die ätherischen Oele auf. Aus diesen sogenannten „Pomaden" kann man die terpenhaltigen Bestandtheile durch Wasserdampf übertreiben, während die Fette selbst zurückbleiben[1].

Isolirung der Ketone aus den Rohölen. Die Ketone werden am besten durch ihre stets schön krystallisirenden Verbindungen mit Semicarbazid, die Semicarbazone[2], aus Gemischen mit anderen Körpern herausgenommen. Die Semicarbazone können sehr leicht durch Säuren in die Componenten gespalten werden; quantitativ gelingt dies meistens mit Phtalsäureanhydrid[3], indem man das zu spaltende Semicarbazon mit Phtalsäureanhydrid verreibt und Wasserdampf durchleitet.

Das Semicarbazid verbindet sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu einem festen weissen Körper, Phtalsäurehydrazidcarbonamid[4]. Trennungsmethoden von Ketongemischen sind ebenfalls ausgearbeitet worden (vgl. S. 821)[5].

Die Oxime lassen sich seltener zur Isolirung der Ketone anwenden, da sie schwerer krystallisiren als die Semicarbazone und ausserdem beim Behandeln mit Mineralsäuren leicht anderweitige Veränderungen erleiden.

Von den in natürlichen Produkten vorkommenden Ketonen liefert nur eines, das Pulegon, mit Natriumbisulfit eine Natriumbisulfitdoppelverbindung[6], während sich Carvon damit zu einem leichtlöslichen Hydrosulfonsäurederivat paart[7]. Natriumbisulfit lässt sich also nur in seltenen Fällen zur Isolirung der Ketone verwenden.

Eine eigenthümliche Verbindung liefert Schwefelwasserstoff mit Carvon, die sich durch Alkalien wieder zerlegen und mit Erfolg zur Reindarstellung der Carvone verwenden lässt (vgl. S. 824).

---

[1] Vgl. Hesse, Ber. **34**, 291, 2926 (1901).

[2] Baeyer u. Thiele, Ber. **27**, 1918 (1894).

[3] Tiemann u. Schmidt, Ber. **33**, 3721 (1900).

[4] Harries u. Bromberger, unveröffentlichte Beobachtung.

[5] Harries u. Röder, Ber. **32**, 3369 (1899). — Harries, Ber. **34**, 1926 (1901).

[6] Baeyer u. Henrich, Ber. **28**, 652 (1895).

[7] Labbé, Bull. [3] **23**, 280 (1900).



Isolirung der Alkohole. Alkohole lassen sich durch Phenylisocyanat (vgl. S. 195) in Phenylurethane[1] oder durch Einwirkung von Diphenylcarbaminsäurechlorid (S. 199) auf ihre Natriumverbindungen in Diphenylurethane[2] überführen, die häufig gut krystallisiren:

$$C_{10}H_{19}\cdot OH + C_6H_5\cdot N:CO = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot NHC_6H_5;$$

$$C_{10}H_{19}\cdot ONa + (C_6H_5)_2N\cdot COCl = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2 + NaCl.$$

Durch Verseifung werden aus diesen Urethanen die Alkohole regenerirt.

Technisch billigere Verfahren bestehen darin, die Alkohole in Ester umzuwandeln, wodurch der Siedepunkt wesentlich erhöht und das Herausfractioniren erleichtert wird[3]. Hierher gehört auch die häufig brauchbare Phtalsäureanhydrid-Methode[4]. Sie beruht darauf, dass man in die absolut ätherische Lösung eines Alkohols Natriumdraht bringt und nach dem Auflösen des Natriums zum Alkoholat Phtalsäureanhydrid einträgt, worauf Umsetzung zum entsprechenden phtalestersauren Natrium erfolgt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + Na\cdot OR = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOR\\COONa\end{matrix}\right. .$$

Das phtalestersaure Salz wird der ätherischen Lösung durch Wasser entzogen und lässt sich dann leicht durch Kali verseifen, während im Aether überschüssige Phtalsäure und die anderen Bestandtheile nichtalkoholischer Natur zurückbleiben.

Isolirung der Kohlenwasserstoffe[5]. Die Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe bietet ziemlich grosse Schwierigkeiten; von einigen Repräsentanten dieser Körperklasse ist es bisher überhaupt noch nicht gelungen, reine Specimina zu erhalten.

Einige Terpene verbinden sich leicht mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff zu schön krystallisirenden Hydrohalogeniden, z. B. das Dipenten:

$$C_{10}H_{16} + 2HCl = C_{10}H_{18}Cl_2.$$

Diese Hydrohalogenide lassen sich durch geeignete Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig wieder in die Componenten spalten, und es gelingt auf diese Weise, einen reinen Kohlenwasserstoff zu gewinnen.

Bei denjenigen Verbindungen, welche keine krystallisirenden Hydrohalogenide bilden, muss man sich in der Regel begnügen, die Ketone, Alkohole, Phenole zu entfernen und die Kohlenwasserstoffe sorgfältig im

---

[1] Wallach, Ann. **230**, 267 (1885). — Leuckart, Ber. **20**, 114 (1887). — Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] **49**, 5 (1894).

[2] Erdmann u. Huth, J. pr. [2] **53**, 45 (1896). — E. u. H. Erdmann, J. pr. [2] **56**, 1, 18 (1897).

[3] Bertram, Ber. **28** Ref. 582 (1895).

[4] Tiemann u. Krüger, Ber. **29**, 901 (1896). — Erdmann u. Huth, l. c. — Haller, Compt. rend. **122**, 865 (1896).

[5] Vgl. Wallach, Ber. **24**, 1581 ff. (1891).

Vacuum zu fractioniren. Es giebt aber Mittel, die Gegenwart bestimmter Vertreter genau festzustellen. Diese bestehen in dem Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gegen salpetrige Säure, Stickstofftetroxyd und Nitrosylchlorid. Durch Einwirkung dieser Agentien entstehen Verbindungen, welche bei den allgemeinen Reactionen der Kohlenwasserstoffe vorübergehend schon in Bd. I S. 444—445 und 873 berührt wurden, in diesem Kapitel aber von besonderer Wichtigkeit sind: die sogenannten Nitrosite, Nitrosate und Nitrosochloride. Jedoch ist es bislang nicht möglich, Gesetzmässigkeiten abzuleiten, welcher Art Doppelbindungen die einen oder anderen Derivate zu liefern im Stande sind. Einige Kohlenwasserstoffe vereinigen sich mit salpetriger Säure, die anderen mit Nitrosylchlorid leichter zu krystallisirenden Körpern.

Die Nitrosite bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure — man wendet gewöhnlich Natriumnitrit und Eisessig an — auf den Kohlenwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16} + N_2O_3 = C_{10}H_{16}N_2O_3.$$

Ihre Constitution entspricht einer der Formeln:

$$C_{10}H_{16}\left<\begin{matrix}NO\\ONO\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_{10}H_{15}\left<\begin{matrix}NOH\\ONO\end{matrix}\right. .$$

Ueber ihre Molekulargrösse ist soviel bekannt, dass sie in manchen Fällen monomolekular, in anderen Fällen dimolekular, (z. B. das Phellendrennitrosit[1]), sind.

Aus diesen Nitrositen, welche sehr reactionsfähig sind, lassen sich aber die zugehörigen Kohlenwasserstoffe nicht zurückgewinnen. Die Nitrosite spalten bei Gegenwart organischer Basen leicht salpetrige Säure ab und bilden Nitrolamine:

$$C_{10}H_{15}\left<\begin{matrix}ONO\\NOH\end{matrix}\right. + NH_2\cdot R \longrightarrow C_{10}H_{15}\left<\begin{matrix}NH\cdot R\\NOH\end{matrix}\right. .$$

Die Nitrosate werden bei der Einwirkung von N_2O_4 oder von Amylnitrit und conc. Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe gewonnen (vgl. Bd. I, S. 873):

$$C_{10}H_{16} + N_2O_4 = C_{10}H_{15}\left<\begin{matrix}ONO_2\\NOH\end{matrix}\right. .$$

Die Nitrosochloride bilden sich aus den Kohlenwasserstoffen beim Einleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid oder bequemer durch Vermischen mit einer Lösung von Amyl- bezw. Aethyl-Nitrit in Eisessig mit conc. Salzsäure im Kältegemisch. Die resultirenden, schön krystallisirenden Verbindungen sind nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16} + NOCl = C_{10}H_{15}\left<\begin{matrix}Cl\\NOH\end{matrix}\right.$$

entstanden.

[1] Wallach, Ann. 313, 346 (1900).

Das Chloratom dieser Nitrosochloride wird bei der Einwirkung von organischen Basen unter Bildung von **Nitrolaminen** ausgetauscht, z. B:

$$C_{10}H_{16}\begin{cases}Cl\\NOH\end{cases} + NH_2\cdot C_6H_5 = C_{10}H_{16}\begin{cases}NH\cdot C_6H_5\\N\cdot OH\end{cases} + HCl\,.$$

Andererseits lässt sich mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff abspalten, und es entstehen Oxime ungesättigter Ketone:

$$C_{10}H_{16}\begin{cases}Cl\\NOH\end{cases} + KOH = C_{10}H_{14}:NOH + KCl + H_2O\,.$$

Nur in einem Falle ist es möglich gewesen, aus einem Nitrosochlorid den zugehörigen Kohlenwasserstoff zu regeneriren, d. h. also das Nitrosochlorid als Reinigungsmittel zu benutzen (vgl. S. 988 das bicyclische Terpen Pinen).

Die Ermittelung der Constitution der Terpenkörper.

Bei der Frage nach der Constitution der Verbindungen der Terpenreihe handelt es sich um die Ermittelung:

I. des Vorhandenseins eines Sechskohlenstoffrings,

II. des Zusammenhangs des Körpers mit dem p- oder m-Cymol oder Derivaten derselben,

III. der Stellung der Carbonyl- bezw. Hydroxyl-Gruppe im Kohlenstoffskelett,

IV. des Sättigungszustandes und — beim Vorliegen einer ungesättigten Verbindung — um Bestimmung der Lage der doppelten Bindungen.

Die in I, II, III gestellten Postulate sind häufig in einer Operation zu erfüllen, wenn die Umwandlung durch eine glatte Reaction in eine aromatische Verbindung von gleichartigem Kohlenstoffskelett gelingt. Dieser Uebergang darf aber nicht den Verdacht zulassen, dass durch die Natur des Umlagerungsmittels weitgreifende Veränderungen erfolgt sein können. Ein solcher glatter Uebergang eines Terpenderivats in eine aromatische Verbindung ist die Isomerisirung des Carvons $C_{10}H_{14}O$ zu Carvacrol $C_{10}H_{14}O$, welche durch Behandlung des ersteren mit Kalilauge oder glasiger Phosphorsäure[1] erfolgt:

```
          C—CH3                         C—CH3
      HC//     \CO                 HC//     \C·OH
       |        |                   |       ||
      H2C      CH2      ———→       HC\\     /CH      .
         \    /                        \\  /
          CH                             C
          |                              |
          C                              CH
        //  \                           /  \
     H2C     CH3                     CH3    CH3
```

[1] Schweizer, J. pr. **24**, 257 (1841). — Völckel, Ann. **85**, 246 (1853). — Kekulé u. Fleischer, Ber. **6**, 1087 (1873). — Kreysler, Ber. **18**, 1704 (1885). — Lustig, Ber. **19**, 12 (1886). — Reychler, Bull. [3] **7**, 31 (1892). — Klages, Ber. **32**, 1516 (1899).

Hierdurch wird bewiesen, dass das Carvon einen Sechskohlenstoffring enthält und dass die Methyl-, Isopropenyl- (bezw. Isopropyl-) und Carbonyl-Gruppe sich in 1.4.2-Stellung zu einander befinden. Ueber die Lage der doppelten Bindungen erfahren wir durch diese Isomerisirung aber nichts.

Ein allgemeineres Verfahren, zum monocyclischen Terpen den zugehörigen aromatischen Kohlenwasserstoff zu ermitteln, haben Baeyer und Villiger[1] ausgearbeitet. Sie bromiren das Terpen unter Zusatz von etwas Jod erschöpfend und reduciren darauf zuerst mit Zink und Salzsäure und zum Schluss mit Alkohol und Natrium zur Entfernung des Broms. So lässt sich Limonen in p-Cymol, Sylvestren in m-Cymol umwandeln.

Der Vorgang stellt sich beim Limonen folgendermassen dar. Zunächst wird der Kohlenwasserstoff durch Bromwasserstoff in das Dihydrobromid übergeführt und dieses dann mit Brom behandelt, worauf zur Entbromung geschritten wird:

CH_3, C, H_2C, CH, H_2C, CH_2, CH, C, CH_2, CH_3 + 2HBr: CH_3, CBr, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH, CBr, CH_3, CH_3 + 10Br: CH_3, CBr, Br·HC, CH·Br, Br·HC, CH·Br, CBr, CBr, CH_3, CH_3

Sn + HCl

CH_3, C, HC, CH, HC, CH, C, CBr, CH_3, CH_3 —Na→ CH_3, C, HC, CH, HC, CH, C, CH, CH_3, CH_3.

Dieser Uebergang von Terpenderivaten zu aromatischen Körpern ist nicht immer einwandsfrei, denn es sind Fälle von ganz unzweifelhaften Wanderungen der Alkylgruppen constatirt worden[2]. In manchen

---

[1] Ber. 31, 1401, 2067 (1898).

[2] Vgl. Baeyer u. Villiger, Dehydrirung des Euterpens zu Aethyldimethylbenzol: Ber. 31, 2068 (1898).

Fällen lässt er sich überhaupt nicht bewerkstelligen. Man besitzt aber andere Verfahren zur Ermittelung von Postulat I, II, III, welche jeden Zweifel ausschliessen.

Hier sind es besonders die Methoden der Oxydation, welche in der geschickten Hand hervorragender Chemiker zu grosser Feinheit ausgebildet sind und einen sicheren Rückschluss auf die Constitution der Verbindungen gestatten.

So geht z. B. das Menthol $C_{10}H_{19}\cdot OH$ bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure[1] in ein Keton über, das Menthon $C_{10}H_{18}O$; die Alkoholgruppe muss sich also an einem secundären Kohlenstoffatom befinden.

Bei stärkerer Oxydation[2] liefert das Menthol unter Aufspaltung des Ringes eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, die weiter in $C_7H_{12}O_4$ und niedere Fettsäuren zerfällt. Da die Säure $C_7H_{12}O_4$ als β-Methyladipinsäure erkannt ist, lässt sich auf die Constitution der Ketonsäure, des Menthols und Menthons der folgende Rückschluss ziehen:

```
       CH3                 CH3                  CH3                 CH3
       |                   |                    |                   |
       CH                  CH                   CH                  CH
 H2C /    \ CH2      H2C /    \ CH2       H2C /    \ CH2      H2C /    \ CH2
    |      |     <--    |      |      <--    |      |     <--    |      |
 H2C \     COOH      H2C \     COOH       H2C \    / CO       H2C \    / CH·OH
      COOH                CO                   CH                  CH
                          |                    |                   |
                          C3H7                 C3H7                C3H7
β-Methyladipinsäure   Ketonsäure            Menthon             Menthol
```

Eine weitere elegante Bestätigung für den Sechskohlenstoffring im Menthol wird auf folgendem Wege[3] erbracht, aus dem gleichzeitig der Nachweis sich ergiebt, dass die C_3H_7-Seitenkette die Isopropylgruppe ist.

Das Pulegon, ein im Poley-Oel vorkommendes ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, liefert bei der Reduction Menthol unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen. Pulegon $C_{10}H_{16}O$, Menthol $C_{10}H_{20}O$ und Menthon $C_{10}H_{18}O$ besitzen also das gleiche Kohlenstoffskelett. Nun lässt sich Pulegon leicht durch Erhitzen mit Ameisensäure unter Wasseraufnahme in optisch-actives[4] 1-Methylcyclohexanon(3) und Aceton spalten. Der Beweis, dass das erhaltene Methylcyclohexanon den Sechskohlenstoffring enthält, wird durch die Oxydation zu β-Methyladipinsäure geführt:

---

[1] Beckmann, Ann. **250**, 322 (1889).

[2] Arth, Ann. ch. [6] **7**, 439 (1886). — Manasse u. Rupe, Ber. **27**, 1818 (1894). — Beckmann u. Mehrländer, Ann. **289**, 378 (1896).

[3] Beckmann u. Pleissner, Ann. **262**, 1 (1891). — Semmler, Ber. **25**, 3515 (1892). — Wallach, Ann. **289**, 338 (1896).

[4] **Anm. Werden aus optisch-activen Ausgangskörpern wieder optisch-active Umwandlungsprodukte erhalten, so darf man annehmen, dass der Umwandlungsprozess nicht durch Umlagerungen complicirt, also für Constitutionsbestimmungen geeignet ist.**

Pulegon (CH_3–CH; H_2C, CH_2, H_2C, CO; C=C(CH_3)$_2$) —Reduction + 4H→ Menthol (CH_3–CH; H_2C, CH_2, H_2C, CH·OH; CH–CH(CH_3)$_2$)

Pulegon —Spaltung + H_2O→ CH_3–CH; H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH_2 + CO(CH_3)$_2$

—Oxydation→ CH_3–CH; H_2C, CH_2, H_2C, COOH, COOH

Viel schwieriger als die in I, II, III gestellten Forderungen ist indessen die Bedingung IV zu erfüllen, nämlich die Ermittelung des Sättigungszustands und der Lage der doppelten Bindungen in den ungesättigten Körpern. Bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen ist es sogar bis jetzt noch nicht einmal gelungen, in einwandsfreier Weise festzustellen, ob der Körper gesättigt, einfach oder zweifach ungesättigt ist (vgl. Phellandren S. 956 u. 957).

Will man bestimmen, ob ein Terpenkörper gesättigt ist oder eine doppelte Bindung enthält, so kann man sich einerseits der üblichen chemischen Methoden (Entfärbung von Brom, Permanganat etc.), andererseits physikalischer Methoden bedienen. Die physikalische Methode beruht auf der Erkenntniss von festen Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen und gesättigtem bezw. ungesättigtem Charakter (Brühl). Für ihre Anwendung ist es nöthig, bei einer gewissen Temperatur den Brechungsindex und das specifische Gewicht eines Körpers zu beobachten, um aus diesen Constanten und dem Moleculargewicht die Molecularrefraction zu berechnen und den gefundenen Werth der Molecularrefraction mit den Werthen zu vergleichen, welche sich für die verschiedenen Constitutionsmöglichkeiten auf Grund der ermittelten Gesetzmässigkeiten berechnen [1].

In manchen Fällen verhalten sich die Terpenkörper nach den

[1] Näheres über die theoretischen Grundlagen und die Technik dieser Methode wird im Anhang zu Band II dieses Lehrbuchs mitgetheilt werden.

chemischen Methoden als ungesättigte, nach der physikalischen als gesättigte Verbindungen (vgl. S. 975 Thujon). Letztere ist für die Entwickelung der Chemie dieser Körperklasse von grosser Bedeutung gewesen (vgl. S. 963 u. 964 Campher).

Es sei hier noch auf eine andere optische Methode — die Bestimmung der magnetischen Rotation — aufmerksam gemacht, welche erst in jüngster Zeit bei den Terpenkörpern seitens W. H. PERKIN sen. angewendet wurde. Mit ihrer Hülfe scheint es in der That möglich zu sein, auf physikalischem Wege bis zu einem gewissen Grade sicher festzustellen, ob eine Verbindung einerseits aliphatische, monocyclische oder bicyclische Structur besitzt, andererseits gesättigt oder ungesättigt ist. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden[1].

Am bequemsten ist jetzt die Bestimmung der Lage der doppelten Bindung bei den Ketonen und den Alkoholen, soweit letztere im nahen Zusammenhang mit den Ketonen stehen. Es gelten hier die Erfahrungen, welche bei den Reactionen der ungesättigten Ketone gemacht wurden (vgl. S. 820 ff.), Reducirbarkeit, Oxaminooxim-Reaction etc.

Bei Alkoholen und Kohlenwasserstoffen ist man auf die Methoden der Oxydation angewiesen.

Man hat gefunden (vgl. Bd. I, S. 445—446), dass die doppelte Bindung bei der Oxydation durch verdünntes Permanganat zunächst zwei Hydroxyle anlagert. In erster Phase werden also Verbindungen mit der für α-Glykole charakteristischen Gruppe $>C(OH)\cdot C(OH)<$ gebildet; so liefert z. B. der tertiäre Alkohol Terpineol ein Trioxyhexahydrocymol:

$$C_{10}H_{17}\cdot OH \longrightarrow C_{10}H_{17}(OH)_3.$$

Bei weiterer Oxydation geht dies Trioxyhexahydrocymol in ein Ketolacton[2], das *Methoäthylheptanonolid*, $C_{10}H_{16}O_3$ über, welches, abermals mit Permanganat behandelt, zu Essigsäure und einer Säure bekannter Constitution, der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$, abgebaut werden kann (vgl. S. 908).

Aus diesen Ergebnissen der Oxydation kann man in folgender Weise einen Rückschluss auf die Formel des Terpineols, sowohl in Bezug auf das Kohlenstoffgerüst wie auf die Lage der Doppelbindung, ziehen:

```
                     CH3                CH3               CH3
                     |                  |                 |
                     CO                 C·OH              C
CO2H  CO——        H2C     CO——      H2C     CH·OH     H2C     CH
|     |    |         |     |   |       |     |           |     ||
CH2   CH2  |      H2C     CH2  |    H2C     CH2       H2C     CH2
   \  /    |         \   /     |       \   /             \   /
    CH     |          CH       |        CH                CH
    |      |          |        |        |                 |
    C——————O          C————————O        C·OH              C·OH
   / \               / \               / \               / \
CH3   CH3         CH3   CH3         CH3   CH3         CH3   CH3
Terpenylsäure  Methoäthylheptanonolid  Trioxyhexahydrocymol  Terpineol
```

[1] Journ. Soc. 81, 292—318 (1902).

[2] WALLACH, Ber. 28, 1773 (1895). Ann. 275, 150 (1893). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. 28, 1781 (1895).

Mit Hülfe der Constitutionsbestimmung des Terpineols lassen sich eine Reihe anderer nahe stehender Verbindungen, wie Dipenten, Limonen, Terpinolen, Carvon, Terpin, ebenfalls erklären; vgl. die Einzelheiten im speciellen Theil.

Die Schwierigkeit, eine genaue Bestimmung der Lage der doppelten Bindung vorzunehmen, liegt in ihrer Eigenschaft, sich leicht unter der Einwirkung der chemischen Reagentien zu verschieben. Man muss daher mit Rückschlüssen von dem Ergebniss des Abbaus eines Körpers auf seine ursprüngliche Constitution vorsichtig sein.

Zur Systematik und Nomenclatur.

In dem Kohlenstoffskelett des hydrirten Paracymols, dessen Atome in folgender Weise numerirt werden[1]:

```
          C7
          |
          C
       /  1  \
     C 6     2 C
     |         |
     C 5     3 C ,
       \  4  /
          C
          |
          C8
        /    \
      9C      C10
```

kann man drei primäre, vier secundäre und drei tertiäre Kohlenstoffatome unterscheiden. Demnach können, da die Alkohole, welche die Hydroxylgruppe in 9 bezw. 10, 2 bezw. 6, 3 bezw. 5 besitzen, paarweise identisch sind, zwei primäre (OH in 7 oder 9), zwei secundäre (2 oder 3), und drei tertiäre Alkohole (1, 4 oder 8) gewonnen werden. Nur die beiden secundären Alkohole (2 und 3) lassen sich zu Ketonen oxydiren. Es sind also nur zwei Reihen von Ketonen der theilweise oder vollständig hydrirten p-Cymole denkbar. Aus Gründen der Einfachheit stellt man die beiden gesättigten Ketone — Menthon und Carvomenthon — daher zweckmässig an die Spitze der Betrachtungen und leitet von ihnen alle anderen Körper ab:

```
        CH3                      CH3                      CH3
        |                        |                        |
        CH                       CH                       CH
      /    \                   /    \                   /    \
  H2C        CH2           H2C        CH2           H2C        CH2
   |          |             |          |             |          |
  H2C        CO            H2C        CH·OH         H2C        CH·J
      \    /                   \    /                   \    /
        CH                       CH                       CH
        |                        |                        |
        CH                       CH                       CH
      /    \                   /    \                   /    \
   CH3      CH3             CH3      CH3             CH3      CH3
     Menthon                  Menthol              Jodid des Menthols
```

[1] Vgl. BAEYER, Ber. 27, 436 (1894).

Hexahydrocymol (Menthan) Menthen;

Carvomenthon Carvomenthol Jodid des Carvomenthols

Hexahydrocymol (Menthan) Carvomenthen.

Die Ketone spielen im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle, sind meistentheils sehr gut untersucht, und ihre Constitution wurde einwandsfrei festgestellt. Für die Kohlenwasserstoffe, die viel schwieriger zu reinigen sind, liegen zum Theil noch recht dürftige Angaben über ihre Eigenschaften vor, oder ihre Constitution ist noch ziemlich unklar. Auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich, bei der Systematik von den Ketonen auszugehen und dementsprechend auch bei den Derivaten des Metacymols zu verfahren.

Zwecks Vereinfachung der Nomenclatur wird das Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$ — als Grundkohlenwasserstoff der Terpenreihe — nach dem Vorschlag von Wagner[1] mit dem Namen *Menthan* belegt.

---

[1] Georg Wagner, Ber. 27, 1636 Anm. (1894).

Wie schon mehrfach erwähnt, leitet sich die Mehrzahl der natürlichen Terpenkörper vom Paracymol, einige wenige vom Metacymol ab. Synthetisch sind Abkömmlinge von allen drei Cymolen (ortho-, meta-, para-Methylisopropylbenzol) bereitet worden. Für die Nomenclatur ist es deshalb nützlich, zur näheren Unterscheidung der Bezeichnung „Menthan" noch die Indices o, m, p beizufügen, um zu bezeichnen, ob der betreffende Körper der o-, m- oder p-Hydrocymolreihe angehört[1].

Das Wort „Menthan" ist dem Namen „Terpan", welchen BAEYER[2] vorgeschlagen hat, vorzuziehen, weil letzterer Name leicht zu Missverständnissen führt. Wählt man ihn nämlich für das hexahydrirte Cymol, so müssen die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ hiernach Terpene genannt werden und nicht, wie bisher üblich, die zweifach ungesättigten $C_{10}H_{16}$. Dieser Widerspruch wird durch Anwendung der Bezeichnung „Menthan" vermieden.

Hiernach ist also z. B. das Menthon: p-Menthanon (3), das Carvomenthon p-Menthanon (2) zu benennen (vgl. S. 891 die Formeln).

Die Stellung der doppelten Bindung im Ringe wird wiederum durch die Zahl des Kohlenstoffatoms bezeichnet, von dem sie ausgeht. Danach ist das Menthen: Δ^3-p-Menthen, das Carvomenthen: Δ^1-p-Menthen:

CH₃–CH< ring: H_2C, CH_2, H_2C, CH, C > –CH–(CH₃)₂

Menthen

CH₃–C< ring: H_2C, CH, H_2C, CH_2, CH > –CH–(CH₃)₂

Carvomenthen

Auch diejenigen Substanzen, deren Molecüle doppelte Bindungen in der Seitenkette enthalten, können in diese Nomenklatur miteinbegriffen werden. Die Lage der doppelten Bindungen ausserhalb des Ringes wird zweckmässig durch Angabe der Ziffern beider an der Doppelbindung betheiligter C-Atome charakterisiert, wobei man die höhere Ziffer in Klammer der niedrigeren Ziffer hinzufügt:

---

[1] Anm. SEMMLER [Ber. **33**, 1455 (1900)] hat die Terpene in eine Ortho- und Pseudo-Klasse eingetheilt, je nachdem sich die doppelte Bindung im Kern oder in der Methylseitenkette befindet:

HC = $C–CH_3$ – CH (Orthoterpene); H_2C – $C=CH_2$ – CH_2. (Pseudoterpene)

Orthoterpene Pseudoterpene

Auf die Unzweckmässigkeit dieser Verwendung der Bezeichnung „Orthoterpene" ist schon von WALLACH, Ann. **313**, 358 Anm. (1900) aufmerksam gemacht worden.

[2] BAEYER, Ber. **27**, 436 (1894).

$\varDelta^{1(7)}$-p-Menthen $\varDelta^{1.8(9)}$-p-Menthadiën (Dipenten) $\varDelta^{1.8(9)}$-m-Menthadiën (Sylvestren)

I. Gesättigte Abkömmlinge der Menthane.

A. *Menthanone* $C_{10}H_{18}O$.

Wie S. 888 auseinandergesetzt wurde, leiten sich vom p-Hexahydrocymol nur zwei gesättigte Ketone ab — das Carvomenthon oder *p-Menthanon(2)* und das Menthon oder *p-Menthanon(3)*:

p-Menthan p-Menthanon(2) p-Menthanon(3)

Während das erstere in der Natur bisher nicht aufgefunden wurde und lediglich systematisches Interesse darbietet, findet sich das Menthon in natürlichen Pflanzenölen und besitzt wegen seiner Beziehungen zum technisch werthvollen Menthol $C_{10}H_{20}O$ — dem entsprechenden secundären Alkohol — Bedeutung.

Das **Menthon,** ***p-Menthanon(3)***[1] $C_{10}H_{18}O$ kommt in einer optisch activen Form als Links-Menthon im Pfefferminzöl und Bourbon-Geraniumöl vor; jedoch ist seine Isolirung aus diesen Oelen müh-

[1] Moriya, Jb. **1881**, 629. — Atkinson u. Yoshida, Journ. Soc. **41**, 50 (1882). — Beckmann, Ann. **250**, 325 (1889). J. pr. [2] **55**, 14 (1897). — Andres u. Andreef, Ber. **25**, 617 (1892). — Binz, Ztschr f. physik. Chem. **12**, 727 (1893). — Kishner, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch., **27**, 471 (1895). — Wallach, Ber. **28**, 1963 (1895). — Schimmel u. Co., Bericht vom April 1895. — Power u. Kleber, Ber. **28** Ref., 610 (1895). — Umney, Chem. Centralbl. **1896** I, 710. — Flatau u. Labbé, Bull. [3] **19**, 788 (1898). — Bericht von Roure-Bertrand fils I. 2. '4 (1900). — Charabot, Compt. rend. **132**, 159 (1901).

sam, da es nur in Form seines Semicarbazons von beigemengtem Menthol zu trennen ist.

Die Darstellung des Menthons lässt sich, wie Beckmann gezeigt hat, am bequemsten nach folgendem Verfahren aus Menthol, welches wegen seiner Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist, durchführen:

Zu einer Lösung von 60 g Kaliumbichromat und 50 g concentrirter Schwefelsäure in 300 g Wasser, welche die Temperatur von 30° besitzt, werden auf einmal 45 g krystallisirtes Menthol zugefügt. In Folge der Bildung einer Chromverbindung nimmt die Mischung eine schwarze Farbe an. Man hält die Temperatur auf 55°, bis die Farbe in braun übergeht und das Menthon sich abscheidet. Das mit Aether aufgenommene Oxydationsprodukt wird mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und darauf mit Wasserdampf destillirt.

Die hier benutzte Oxydationsmischung führt den Namen „Beckmann'sches Chromsäuregemisch“ und findet ganz allgemein Anwendung, wenn es sich darum handelt, einen Alkohol zum Keton oder Aldehyd zu oxydiren.

Das so bereitete Menthon bildet eine schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; sie besitzt das spec. Gew. 0·896 bei 20°, den Brechungsexponent $n_D = 1·4525$ bei 12° und dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach links. Die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = -28·18°$.

Der Nachweis[1] gelingt am besten durch Reduction mit Natrium und Ueberführung des entstandenen Menthols in den bei 54° schmelzenden Benzoësäureester.

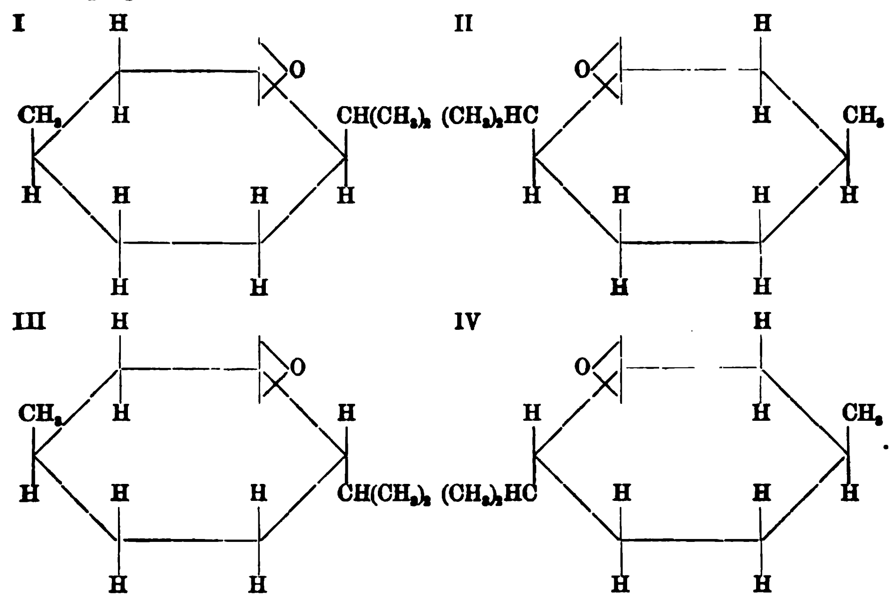
Optische Eigenschaften des Menthons. Das optische Drehungsvermögen des Menthons ist ausserordentlich veränderlich, schon beim längeren Stehen verliert es sich. Schneller nimmt die Linksdrehung ab bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien und geht über den Nullpunkt in Rechtsdrehung über. Behandelt man Links-Menthon mit einer kalten concentrirten Schwefelsäure, welche auf 10 Theile Schwefelsäure 1 Theil Wasser enthält, so gewinnt man ein Menthon, welches im Geruch und Siedepunkt dem Ausgangskörper durchaus gleicht, dessen specifisches Drehungsvermögen aber bis zu $[\alpha]_D = +28·14°$ steigt. Bei gleicher Behandlung dieses Rechts-Menthons mit Schwefelsäure geht die Drehung wieder von rechts über den Nullpunkt nach links zurück.

Treten wir der Erklärung dieses sehr merkwürdig erscheinenden Vorganges näher, so müssen wir uns zunächst die Structurformel des Menthons vergegenwärtigen, welche sicher, wie weiterhin dargelegt werden wird, folgendermassen zu schreiben ist:

[1] Beckmann u. Pleissner, Ann. **262**, 81 (1891).

H CH$_3$
C*
H$_2$C CH$_2$
H$_2$C CO
C*
H CH(CH$_3$)$_2$

Die zwei mit Sternen bezeichneten Kohlenstoffatome sind nun asymmetrisch; es ist demnach das Auftreten von je vier optisch activen Formen zu erwarten, von denen je zwei im Verhältniss von Gegenstand und Spiegelbild zu einander stehen:



In diesen Formeln stellen I und II, III und IV Paare von enantiomorphen, also entgegengesetzt optisch activen Formen vor; I und II stehen zu III und IV in einem cis-trans-Verhältniss, d. h. in I und II sind Methyl- und Isopropyl-Gruppe auf derselben Seite, in III und IV auf verschiedenen Seiten der Ringebene gelagert (vgl. S. 773—774).

Wollen wir nun die Raumformeln auf die von Beckmann dargestellten Links- und Rechts-Menthone vertheilen, so ist zunächst hervorzuheben, dass diese beiden Verbindungen jedenfalls nicht optische Antipoden von einander sind, also nicht im Verhältniss der Formel I zu II oder III zu IV stehen. Denn erstens entsteht durch Vermengen gleicher Theile Rechts- und Links-Menthon kein racemisches Produkt, weil aus dem Gemisch der Componenten durch Oximirung das Oxim des Links-Menthons isolirt werden kann; zweitens besitzen Derivate

derselben nicht den gleichen Schmelzpunkt und nicht entgegengesetztes Drehungsvermögen. So ist z. B. das Oxim des Links-Menthons[1] ein krystallisirter Körper, schmilzt bei 59° und besitzt die specifische Drehung $[\alpha]_D$ −40·75 bis −41·97° (in alkoholischer, 20%iger Lösung); das Oxim des Rechts-Menthons ist dagegen ein Oel, welches unter den gleichen Verhältnissen $[\alpha]_D$ −4·85 bis −6·67° zeigt; wäre das Rechts-Menthon der optische Antipode des Links-Menthons, so müsste der Schmelzpunkt seines Oxims ebenfalls bei 59° liegen und die specifische Drehung annähernd $[\alpha]_D$ +40° betragen. Es ist demnach wahrscheinlich, dass, während Links-Menthon die cis-links-Form (I oder II) darstellt, das Rechts-Menthon ein Gemisch ist, welches das d-Menthon der trans-Form (III oder IV) enthält.

Die Aenderung der optischen Drehung von links nach rechts beim Menthon ist daher im Princip nur eine Umlagerung der cis- in die trans-Form, wie sie eingehend bei den hydrirten Phtalsäuren (vgl. S. 860—862) besprochen wurde.

Es wäre eine dankbare Aufgabe, die vier optisch aktiven und die beiden wahren racemischen Modificationen von krystallisirbaren Menthon-Derivaten darzustellen und unter besonderer Berücksichtigung der modernen, von van 't Hoff und Roozeboom vertretenen Anschauungen[2] genau zu untersuchen, da dieser Fall von grundlegender Bedeutung für die Terpenchemie ist.

Ein Fingerzeig, wie man zu einem Links-Menthon von anderen Eigenschaften gelangen kann, ist von Beckmann[3] selbst gegeben. Er fand, dass das aus Pulegonhydrobromid (vgl. S. 920) durch Reduction mit Zinkstaub entstehende Links-Menthon ein Oxim vom Schmelzpunkt 84—85° giebt. — Ein inactives Menthon ist von Urban und Kremers[4] beschrieben worden, sein Oxim schmilzt bei 82°; vgl. Synthese des i-Menthons S. 896.

Constitution des Menthons. Das Menthon ist ein gesättigtes Keton. Die Carbonylgruppe lässt sich leicht durch Ueberführung in das Semicarbazon, Schmelzpunkt 184°, das schon erwähnte Oxim, und durch Reduction mit Natrium zum secundären Alkohol, dem Menthol, nachweisen. Mit Bisulfit verbindet sich dagegen das Menthon nicht. Bei der Oxydation[5] entsteht eine flüssige einbasische Ketonsäure, die sogenannte Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, welche bei weiterer Behandlung mit Kaliumpermanganat in die zweibasische β-Methyladipinsäure $C_7H_{12}O_4$ übergeht. Aus diesen Oxydationsprodukten lässt sich die Structur des Menthons, wie S. 885 gezeigt wurde, als p-Menthanon (3) ableiten.

Die Oxymenthylsäure wird als Keton durch die Bildung eines Oxims[6] vom Schmelzpunkt 103° charakterisirt.

---

[1] Beckmann, Ann. **250**, 330 (1888). — Wallach, Ann. **277**, 157 (1893).

[2] Ztschr. f. physik. Chem. **28**, 494 (1899).

[3] Beckmann u. Pleissner, Ann. **262**, 24 (1891).

[4] Urban u. Kremers, Am. chem. Journ. **16**, 399 (1894).

[5] Arth, Ann. ch. [6] **7**, 433 (1886). — Manasse u. Rupe, Ber. **27**, 1820 (1894). — Beckmann u. Mehrländer, Ann. **289**, 367 (1896).

[6] Beckmann u. Mehrländer, Ann. **289**, 367 (1896). — Baeyer u. Manasse, Ber. **27**, 1912 (1894). — Baeyer u. Oehler, Ber. **29**, 27 (1896).

Durch die Oxydation des Menthons über die Oxymenthylsäure zur β-Methyladipinsäure ist erstens das Vorhandensein des Sechs-Kohlenstoffrings erwiesen, denn β-Methylcyclohexanon giebt ebenfalls β-Methyladipinsäure (vgl. S. 813); zweitens geht daraus hervor, dass das Carbonyl sich neben der Isopropylgruppe befindet. Ueber die Stellung der Methyl- zur Isopropyl-Gruppe erhalten wir Auskunft durch verschiedene Uebergänge des Menthons in aromatische Verbindungen, Derivate des para-Cymols.

Durch Behandlung mit Chlorphosphor[1] und darauffolgende successive Dehydrogenisation (mittelst Brom und Chinolin) entsteht 8-Chlorcymol (vgl. S. 796):

8-Chlorcymol ← Tetrahydrochlorcymol ← Menthon.

Klarer noch wird die Structur des Menthons durch Folgendes beleuchtet. Bei der Bromirung[2] des Menthons in Chloroformlösung wird ein krystallinisches Dibrommenthon $C_{10}H_{16}Br_2O$ erhalten, aus welchem durch Abspaltung von Bromwasserstoff vermittelst Chinolin Thymol sich bereiten lässt:

Thymol ← Dibrommenthon ← Menthon.

Aus diesen Umwandlungen geht die Constitution des Menthons als *1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanon (3)* unzweifelhaft hervor.

Partielle Synthese des Links-Menthons. Im allgemeinen Theil S. 759 ist die partielle Synthese des Links-Menthons bereits besprochen worden. Barbier u. Bouveault[3] führten l-Rhodinol durch Oxydation in l-Rhodinal über und behandelten das Oxim dieses Aldehyds mit Essigsäureanhydrid, wobei Links-Menthon entsteht:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH{:}O \longrightarrow (CH_3)_2CH{-}HC\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-CH_2}\rangle CH\cdot CH_3 .$$

[1] Berkenheim, Ber. **25**, 693 (1892). — Jünger u. Klages, Ber. **29**, 314 (1896).

[2] Beckmann u. Eickelberg, Ber. **29**, 418 (1896). — Baeyer u. Seuffert, Ber. **34**, 40 (1901).

[3] Barbier u. Bouveault, Ber. **29** Ref., 381 (1896). — Vgl. Bouveault, Bull. [3] **23**, 458 (1900).

Eine vollständige Synthese eines inactiven Menthons ist Einhorn und L. Klages[1] gelungen. Sie condensirten β-Methylpimelinsäureester[2] mit Natriumäthylat (vgl. S. 743) und liessen auf den dabei entstandenen Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester Natrium und Isopropyljodid einwirken. Nach dem Verseifen des gebildeten Produktes wurde ein Keton $C_{10}H_{18}O$ gewonnen, welches bei 204—206° siedet, bei 18° das spec. Gew. 0·9071 zeigt, und dessen Oxim bei 79—80° schmilzt:

$CH\cdot CH_3$ / H_2C, CH_2 / H_2C, $CO\cdot OC_2H_5$ / $CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $CH\cdot CH_3$ / H_2C, CH_2 / H_2C, CO / $CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶

β-Methylpimelinsäureester — Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester

$CH\cdot CH_3$ / H_2C, CH_2 / H_2C, CO / $(CH_3)_2CH\cdot C\cdot CO\cdot OC_2H_5$ ⟶ $CH\cdot CH_3$ / H_2C, CH_2 / H_2C, CO / $CH\cdot CH(CH_3)_2$.

i-Menthon

Umwandlungen des Menthons. Das Menthon verhält sich wie ein Keton der Fettreihe mit einer zum Carbonyl benachbarten Methylengruppe. Dieselbe lässt sich nachweisen durch Behandlung mit Natrium und Amylformiat; es entsteht durch eine Reaction, welche nach Claisen[3] für Verbindungen mit der Gruppirung $CH_2\cdot CO$ charakteristisch ist, das Oxymethylenmenthon $C_8H_{16}\langle{C{=}CH\cdot OH \atop |\; CO}$, welches bei 121° unter 12—13 mm Druck siedet. Diese Verbindung ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Aldehyden der Menthan- und Menthen-Reihe verwendet worden[4]:

$$C_8H_{16}\langle{CH\cdot CHO \atop |\; CH_2} \quad \text{und} \quad C_8H_{16}\langle{C\cdot CHO \atop \|\; CH}$$

(vgl. S. 841). Bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Menthon wird eine Monocarbonsäure[5] $C_8H_{16}\langle{CH\cdot COOH \atop |\; CO}$ neben einer Dicarbonsäure gebildet. Durch Condensation mit Benzaldehyd entsteht aus Menthon das Benzalmenthon[6] $C_8H_{16}\langle{C{=}CH\cdot C_6H_5 \atop |\; CO}$; über das Verhalten dieser Verbindung bei der Oxydation vgl. S. 1016.

Die Oxime des Links- und Rechts-Menthons erleiden durch Behandlung mit

[1] Einhorn u. Klages, Ber. **34**, 3793 (1901).

[2] Einhorn u. Ehret, Ann. **295**, 179 (1897).

[3] Claisen, Ann. **281**, 394 (1894).

[4] Höchster Farbwerke, Chem. Centralbl. **1902 I**, 385.

[5] Oddo, Gazz. chim. **27 II**, 97 (1897).

[6] Wallach, Ann. **305**, 261 (1899). — Haller, Compt. rend. **130**, 688 (1900). — Martine, Compt. rend. **133**, 41 (1901).

Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung Umlagerung im Sinne der Beckmann'schen Reaction, indem sich dabei cyclische Lactame bilden, vgl. S. 811. Glatter gelingt dies mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure:

```
        CH3                      CH3                     CH3
        |                        |                       |
        CH                       CH                      CH·CH2·COOH
      /    \                   /    \                  /
  H2C        CH2           CH2        CH2         H2C
   |          |             |          |           |
   |          |    --->     |          CO   --->   |
   |          |             |          |           |
  H2C        C=NOH         CH2        NH          H2C        NH2
      \    /                   \    /                  \    /
        CH                       CH                      CH
        |                        |                       |
        CH                       CH                      CH
      /    \                   /    \                  /    \
   CH3      CH3             CH3      CH3            CH3      CH3
```

Aus Links-Menthonoxim[1] entsteht so das Lactam (Schmelzpunkt 119—120°, Siedepunkt 295°) einer Amidodecylsäure, früher als Iso-l-menthonoxim bezeichnet, welches durch Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 160° zur Amidodecylsäure selbst aufgespalten wird. Aus diesem „Isooxim" kann durch Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid ein ungesättigtes Nitril, das sogenannte Menthonitril $C_{10}H_{17}N$ erhalten werden, welches bei der Verseifung eine ungesättigte Säure, die Menthonensäure[2] $C_{10}H_{18}O_2$, liefert. Diese Körper besitzen keine ringförmige Structur mehr und gehören der aliphatischen Reihe an (sie sind bereits S. 761 besprochen worden):

```
        CH3                      CH3                     CH3
        |                        |                       |
        CH                       CH                      CH
      /    \                   /    \                  /    \
  H2C        CH2           H2C        CH2          H2C        CH2
   |          |    --->     |          |    --->    |          |
  H2C        C=NOH         H2C        CN           H2C        COOH
      \    /                   \                       \
        CH                       CH                      CH
        |                        ||                      ||
        CH                       C                       C
      /    \                   /    \                  /    \
   CH3      CH3             CH3      CH3            CH3      CH3
                              Menthonitril           Menthonensäure
```

Dieselbe ungesättigte Säure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht auch durch Behandlung der Amidodecylsäure mit salpetriger Säure und Wasserdampf.

Eine ähnliche Aufspaltung erleidet das Menthon bei der Einwirkung von salpetriger Säure[3]. Vermischt man Menthon mit concentrirter Salzsäure und Amylnitrit unter guter Kühlung und schüttelt das mit Krystallnadeln durchsetzte Reactionsprodukt mit verdünnter Natronlauge, so wird durch letztere das Oxim der Oxymenthylsäure (Menthoximsäure) der Reactionsmasse entzogen; zurück bleibt eine Nitrosoverbindung des Menthons, die auf Grund der Moleculargewichtsbestimmung als Bisnitrosomenthon angesprochen worden ist. Das Bisnitrosomenthon ist jedenfalls als das erste Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf Menthon anzusehen, während

[1] Wallach, Ann. **277**, 157 (1893); **278**, 304 (1894); **312**, 197 (1900). — Beckmann u. Mehrländer, Ann. **289**, 367 (1896).

[2] Wallach, Ann. **278**, 312 (1894); **296**, 131 (1897); **312**, 199 (1900).

[3] Baeyer u. Manasse, Ber. **27**, 1912 (1894). — Baeyer, Ber. **28**, 652, 1586 (1895).

die Bildung der Menthoximsäure darauf durch Ringsprengung erfolgt; die Menthoximsäure ist identisch mit derjenigen Oximidosäure, welche bei der Behandlung der Oxymenthylsäure mit Hydroxylamin entsteht (vgl. S. 894). Der Vorgang der Ringsprengung wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ C\cdot NO \\ | \\ CH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}\right]_2 + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad COOH \\ C{=}NOH \\ | \\ CH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}.$$

Bisnitrosomenthon — Menthoximsäure

Das Bisnitrosomenthon wird durch alkoholische Salzsäure[1] unter Bildung von **Chlormenthon** und einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Säure gespalten, der **Menthonbisnitrosylsäure**, deren Constitution noch nicht sicher ermittelt ist:

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ C{-}NO{-} \\ | \\ CH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ OC \quad CH_2 \\ {-}ON{-}C \\ | \\ CH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \xrightarrow{+\ HCl} \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ CCl \\ | \\ CH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ C\cdot N_2O_2H \\ | \\ CH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}.$$

Bisnitrosomenthon — Chlormenthon — Menthonbisnitrosylsäure

Das Chlormenthon geht mit Natriumacetat und Eisessig unter Chlorwasserstoffabspaltung in ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$ über:

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ (CH_3)_2CH\cdot CCl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ HC \quad CO \\ C\cdot CH(CH_3)_2 \end{array},$$

welches vom Pulegon (S. 918 ff.) verschieden, dagegen identisch mit dem Δ^4-Menthenon (3) aus dem Nitrosochlorid des Menthens[2] (vgl. S. 918) ist; in Folge dessen muss das Chloratom in Stellung 4 am Hexamethylenring stehen.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Rohre wird aus Menthon ein öliges **Nitromenthon**[3] $C_{10}H_{17}(NO_2)O$ gewonnen, in welchem die Stellung der Nitrogruppe nicht genau ermittelt ist.

---

[1] Baeyer, Ber. **28**, 1587 (1895).

[2] Urban u. Kremers, Am. chem. Journ. **16**, 395 (1894).

[3] Konowalow, Ber. **28 Ref.**, 1054 (1895). — Konowalow u. Jschewski, Ber. **31**. 1478 (1898).

Ein krystallisirendes *8-Nitromenthanon(3)* wurde aus Pulegonhydroxylamin (vgl. S. 919—920) durch Oxydation gewonnen[1]. Diese Nitroverbindung geht durch Reduction successive in *8-Hydroxylaminomenthanon* (*3*) (Pulegonhydroxylamin) und *8-Aminomenthanon*(*3*) über[2]; das Hydroxylaminomenthon liefert durch gelindere Oxydation *8-Nitrosomenthanon* (*3*):

CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH, CH·NO_2, CH_3 CH_3 ⇄ CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH, C·HN·OH, CH_3 CH_3 → CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH, C·NH_2, CH_3 CH_3, CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH, C·NO, CH_3 CH_3.

8-Nitromenthanon (3) — 8-Hydroxylamino-menthanon (3) — 8-Amino-menthanon (3) — 8-Nitroso-menthanon (3)

Eine Ueberführung des den Sechskohlenstoffring enthaltenden Menthons in ein Derivat des Fünfkohlenstoffrings mit sonst gleicher Kohlenstoffanzahl gelingt, wenn die aus Menthon durch Oxydation entstehende Oxymenthylsäure in Form ihres Esters mit Natrium behandelt wird[3]. Es tritt dann analog den Dieckmann'schen Condensationen (vgl. S. 743) Ringschluss ein:

CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH·$CH(CH_3)_2$ → CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO·OC_2H_5, CO·$CH(CH_3)_2$ → CH·CH_3, H_2C, CH_2, HC——CO, CO—$CH(CH_3)_2$.

Durch Einwirkung von „Caro's Reagens" auf Menthon entsteht ein *ε*-**Lacton**[4] (vgl. S. 811—812):

CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH·$CH(CH_3)_2$ → CH·CH_3, H_2C, CH_2, H_2C, CO, HC——O, $CH(CH_3)_2$.

Das zweite Keton des Hexahydroparacymols ist das bisher als **Carvomenthon**[5] (Tetrahydrocarvon) bezeichnete ***p-Menthanon(2)***. Es verhält sich in vielen Beziehungen sehr ähnlich wie das Menthon. Doch

[1] Harries u. Roeder, Ber. **32**, 3365 (1899).

[2] Beckmann u. Pleissner, Ann. **262**, 1 (1891). — Harries u. Roeder, Ber. **32**, 3364 (1899).

[3] Baeyer u. Oehler, Ber. **29**, 27 (1896).

[4] Baeyer u. Villiger, Ber. **32**, 3628 (1899); **33**, 858 (1900).

[5] Baeyer, Ber. **26**, 822 (1893); **28**, 1586 (1895). — Wallach, Ann. **277**, 133 (1893); **305**, 266 (1899); **312**, 302 (1900). Ber. **28**, 1955 (1895). — Wallach u. Herbig, Ann. **287**, 377 (1895).

wurde es weder für sich noch in Form von Derivaten als Erzeugniss natürlicher Processe aufgefunden und kann daher an dieser Stelle kürzer behandelt werden.

Eigenschaften: Das Carvomenthon ist ein Oel von schwach kümmelartigem (carvonartigem) Geruch, welches bei 222—223° siedet, das spec. Gew. 0·904 bei 20° und den Brechungsexponenten $n_D = 1·45539$ besitzt. Im Gegensatz zum Menthon verbindet es sich mit Natriumbisulfit; die gut krystallisirende Doppelverbindung kann man daher zweckmässig zur Reinigung benützen. Seiner Structurformel zufolge, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, lassen sich wieder wie beim Menthanon (3) vier optisch-active und zwei inactive Modificationen voraussehen. Von diesen sind bisher aber nur zwei optisch-active und eine racemische Form, welche im Verhältniss von optischen Antipoden und deren Racemkörper zu einander stehen, bekannt geworden:

```
      H     CH3
        \  /
         C*
       /    \
   H2C        CO
    |          |
   H2C        CH2
       \    /
         C*
        /  \
      H     CH(CH3)2
```

Das Oxim der optisch-activen Form schmilzt bei 97—99° und krystallisirt in kalkspathähnlichen Prismen, während das Oxim der racemischen Verbindung den Schmelzpunkt von 105° besitzt.

Darstellung. Das Menthanon (2) entsteht durch Oxydation des Carvomenthols (S. 904); ferner kann es aus verschiedenen, natürlich vorkommenden Körpern bereitet werden; die optisch-activen Formen werden aus Carvon $C_{10}H_{14}O$, einem zweifach ungesättigten Keton, welches den Hauptbestandtheil des Kümmelöls bildet, durch erschöpfende Reduction und durch Behandlung des Phellandrennitrosits mit Natrium und Alkohol gewonnen; die inactive Form wird aus Terpineol $C_{10}H_{18}O$, einem ungesättigten tertiären Alkohol, dargestellt. Da sämmtliche Wege complicirt sind und die Kenntniss der Constitution der genannten Verbindungen voraussetzen, so muss auf ihre nähere Besprechung an dieser Stelle verzichtet und auf die später gegebenen Ableitungen verwiesen werden (vgl. S. 926, 931, 957).

Constitution des Carvomenthons[1]. Das Carvomenthon ist ein gesättigtes Keton, welches zu dem secundären Alkohol Carvomenthol (S. 904) reducirt werden kann. Seine Structur wird durch das Verhalten bei der Oxydation aufgeklärt.

Wie Menthon hierbei eine Ketonsäure des gleichen Kohlenstoffgehaltes — die Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ — liefert, so geht Carvomenthon in die 3-Methoäthyl-

[1] Baeyer u. Oehler, Ber. 29, 27 (1896).

heptanon(6)-säure (1) $C_{10}H_{18}O_3$ vom Schmelzpunkt 40° über, aus welcher bei weitergehender Oxydation die Isopropylbernsteinsäure entsteht:

```
      CH·CH₃                    CO·CH₃
H₂C⟋     ⟍CO             H₂C⟋      COOH                COOH
                   ⟶                           ⟶          |
H₂C⟍     ⟋CH₂            H₂C⟍     ⟋CH₂        COOH  CH₂      .
      CH·CH(CH₃)₂               CH—CH(CH₃)₂          ⟍ ⟋
                                                     CH·CH(CH₃)₂
```

Der Eingriff der Oxydation erfolgt also wieder an dem der Carbonylgruppe benachbarten tertiären Kohlenstoff. Dieselbe Aufspaltung tritt bei der Behandlung des Carvomenthons mit salpetriger Säure ein; es bildet sich neben Bisnitrosomenthanon (2) das Oxim der 3-Methoäthylheptanon (6)-säure (1). Aus der Bisnitrosoverbindung entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure neben Carvomenthonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{17}O \cdot N_2O_2H$ ein Chlormenthanon (2), welches mit Natriumacetat und Eisessig Chlorwasserstoff abspaltet und ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, wahrscheinlich nach folgendem Schema, liefert:

```
   CH₃·C·NO                  CH₃·C·Cl                 CH₂=C
H₂C⟋     ⟍CO             H₂C⟋     ⟍CO            H₂C⟋     ⟍CO
                   ⟶                        ⟶
H₂C⟍     ⟋CH₂            H₂C⟍     ⟋CH₂           H₂C⟍     ⟋CH₂      .
      CH·CH(CH₃)₂               CH·CH(CH₃)₂              CH·CH(CH₃)₂
```

Bis-1-nitrosomenthanon (2) *1-Chlormenthanon* (2) *Δ*[1(7)]*Menthenon* (2)

Im Zusammenhang mit den Ketonen des Hexahydroparacymols möge aus systematischen Gründen noch der Ketone des Hexahydrometacymols gedacht werden. Vom Hexahydrometacymol, m-Menthan, können sich vier struktur-isomere inaktive Ketone ableiten, von denen indessen nur eines genau bekannt ist, das **symmetrische** (inactive) **Menthon**[1] oder ***m-Menthanon (5)*** [*1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexanon (5)*]:

```
         CH₂                         CH₂
   H₂C⟋     ⟍CH·CH₃            OC⟋     ⟍CH·CH₃

   H₂C⟍     ⟋CH₂              H₂C⟍     ⟋CH₂        .
         CH·CH(CH₃)₂                CH·CH(CH₃)₂
```

m-Menthan *m-Menthanon* (5)

Dasselbe wurde nach der Acetessigestersynthese (vgl. S. 745—746) erhalten und ist dem Menthon ähnlich, verbindet sich aber leicht mit Bisulfit. Es wurde bereits im Anschluss an die hydroaromatischen Ketone in Tab. 69 auf S. 814 erwähnt, vgl. ferner S. 825.

Gesättigte Ketone des Hexahydroorthocymols, deren ebenfalls vier inactive Formen denkbar sind, wurden bisher nicht dargestellt.

Ausser den aufgeführten Ketonen $C_{10}H_{18}O$ existirt noch ein Terpenketon derselben Molekularformel, das Thujamenthon, welches hier nur kurz Erwähnung finden kann. Dasselbe ist nämlich kein Abkömmling des Hexahydro-p-cymols, sondern enthält einen Fünfkohlenstoffring:

```
          ⟋CH(CH₃)——CH₂
CH₃·CH              |
          ⟍CO————————CH·CH(CH₃)₂   .
```

Es ist ein Umwandlungsprodukt des bicyclischen Ketons Thujon und wird später im Anschluss an diese Verbindung besprochen werden (S. 978).

[1] Knoevenagel, Ann. **297**, 118 (1897).

Ein Diketon des Hexahydroparacymols ist das bei der Verseifung des Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureesters entstehende **p-Menthandion** (*2,5*)[1] (vgl. S. 744):

$$CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2\,,$$

welches in der Transform bei 65° schmilzt.

B. Alkohole der Menthane.

Vom Hexahydroparacymol leiten sich (vgl. S. 888) zwei primäre, zwei secundäre und drei tertiäre Alkohole ab. Die primären Alkohole sind bisher unbekannt, dagegen sind **beide secundären und zwei tertiäre** Alkohole dargestellt worden:

Carvomenthol: Ring aus $HC\cdot CH_3$, $CH(OH)$, CH_2, $CH\cdot CH(CH_3)_2$, H_2C, H_2C

Tertiäres Carvomenthol: Ring aus $(OH)C\cdot CH_3$, CH_2, CH_2, $CH\cdot CH(CH_3)_2$, H_2C, H_2C

Menthol: Ring aus $CH\cdot CH_3$, CH_2, $CH(OH)$, $CH\cdot CH(CH_3)_2$, H_2C, H_2C

Tertiäres Menthol: Ring aus $CH\cdot CH_3$, CH_2, CH_2, $(OH)C\cdot CH(CH_3)_2$, H_2C, H_2C

Wichtig sind ferner ein zweiwerthiger gesättigter bitertiärer Alkohol, das **Terpin**, und dessen inneres Anhydrid, das **Cineol**:

Terpin: Ring aus $CH_3\cdot C(OH)$, CH_2, CH_2, $HC\cdot C(OH)(CH_3)_2$, H_2C, H_2C

Cineol: Ring aus $CH_3\cdot C$, CH_2, CH_2, CH—$C(CH_3)_2$, H_2C, H_2C; O-Brücke zwischen $CH_3\cdot C$ und $C(CH_3)_2$

Eine der längst bekannten Verbindungen der Terpenreihe ist der aus dem Links-Menthon durch Wasserstoffzufuhr mittelst Natriums in feuchtem Aether entstehende secundäre Alkohol, das **Menthol**[2], *p-Men-*

---

[1] Baeyer, Ber. **26**, 232 (1893).

[2] Dumas, Ann. **6**, 252 (1833). — Blanchet u. Sell, Ann. **6**, 293 (1833). — Walter, Ann. **28**, 312 (1838); **32**, 288 (1839). — Kane, Ann. **32**, 285 (1839). — Louguinine, Ann. ch. [5] **23**, 387 (1881). — Arth, Ann. ch. [6] **7**, 433 (1886). — Beckm. Ber. **21**, 457 (1888). — Beckmann, Ann. **250**, 327 (1889). Ber. **22**, 912 (1889), J. pr. [2] **55**, 15 (1897). — Beckmann u. Pleissner, Ann. **262**, 1 (1891). — Power u. Kleber, Arch. f. Pharm. **232**, 647 (1894). — Schaum, Ann. **308**, 39 (1899).

thanol (3) $C_{10}H_{20}O$. Er wird als linksdrehende Modification aus dem Pfefferminzöl gewonnen, dessen Hauptbestandtheil er neben Menthon und Kohlenwasserstoffen bildet und aus dem er sich beim Abkühlen krystallinisch abscheidet.

Auf präparativem Wege kann er auch aus dem Keton Pulegon $C_{10}H_{16}O$, einem Bestandtheil des wohlfeilen Poleyöls, durch Reduction bereitet werden.

Eigenschaften. Das Menthol krystallisirt in farblosen Säulen, welche einen starken Pfefferminzgeruch und angenehm kühlenden Geschmack besitzen. Es findet in der Heilkunde als antibacterielles und analgesirendes Mittel bei Zahnschmerz, Neuralgieen, Migräne, Nasenkatarrh etc. und in der Parfümerie ausgedehnte Verwendung. Das Menthol schmilzt bei 43° und siedet bei 211—213°; in 20%iger alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D$: —49·3°.

Constitution des Menthols. Das Menthol ist ein secundärer gesättigter Alkohol, wie aus seiner Darstellung durch Reduction des Menthons und auch aus der Geschwindigkeit der Esterbildung[1] hervorgeht. Durch vorsichtige Oxydation[2] mit Chromsäuregemisch wird er in das Menthon zurückverwandelt (vgl. S. 892). Mit Permanganat oder Chromsäure und Eisessig liefert er Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ und weiterhin Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure und β-Methyladipinsäure — dieselben Produkte, welche auch aus Menthon entstehen (vgl. S. 894). Demnach kommt dem Menthol die in der Zusammenstellung auf S. 902 enthaltene Structurformel zu.

Diese Formel besitzt drei asymmetrische Kohlenstoffatome; es sind also eine ganze Reihe von Raumisomeren vorauszusehen.

Umwandlungen des Menthols Das Menthol lässt sich verhältnissmässig leicht in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe überführen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht ein Hexahydrocymol[3]; durch Behandlung mit einer Schwefelsäure, welche auf 1 Theil concentrirte Säure 2 Teile Wasser enthält, wird bei einer Temperatur von 60—100° quantitativ ein optisch-actives Tetrahydrocymol, das Δ^3-p-Menthen (vgl. S. 936), gebildet[4]:

---

[1] Mentschutkin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **13**, 569 (1881). — Ueber Aether und Ester vgl.: Tschugaeff, Ber. **31**, 364, 1778 (1898). — Brochet, Compt. rend. **128**, 612 (1899). — Lander, Journ. Soc. **77**, 731 (1900). — Cohn u. Tauss, Ber. **33**, 731 (1900). — Wedekind, Ber. **34**, 813 (1901). — Verley u. Bölsing, Ber. **34**, 3354 (1901).

[2] Arth, Ber. **21 Ref.**, 645 (1888). — Beckmann, Ann. **250**, 325 (1889). — Beckmann u. Mehrländer, Ann. **289**, 367 (1896).

[3] Berkenheim, Ber. **25**, 688 (1892).

[4] Vgl.: Beckmann, Ann. **250**, 358 (1889). — Wagner, Ber. **27**, 1637 (1894). — Konowalow, Chem. Centralbl. **1900 I**, 1101.

$$\text{Menthol (CH·CH}_3\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, H}_2\text{C, CH·OH, CH·CH(CH}_3)_2) \longrightarrow \text{Hexahydro-p-cymol (Menthan)}$$

$$\longrightarrow \text{Menthen (CH·CH}_3\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, H}_2\text{C, CH, C·CH(CH}_3)_2) .$$

Durch Erhitzen mit Kupfersulfat auf 250—280° wird Menthol in p-Cymol[1] übergeführt.

Der **Menthyläthyläther** $C_{10}H_{19}·O·C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Mentholnatrium und siedet bei 211—212°. Charakteristisch ist der **Benzoësäureester des Menthols** $C_{10}H_{19}O·CO·C_6H_5$, welcher bei 54° schmilzt und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -90·72°$ in 20%iger alkoholischer Lösung besitzt; er kann zum Nachweis des Menthols und somit auch des Menthons dienen.

Bei der Behandlung des Menthols mit Phosphorpentachlorid[2] wird ein öliges **Menthylchlorid** gebildet, welches aber nicht die dem secundären Alkohol entsprechende Verbindung, sondern in der Hauptsache ein durch Umlagerung daraus entstandenes tertiäres Chlorid zu sein scheint:

$$\text{(CH·CH}_3\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, H}_2\text{C, CH·OH, CH·CH(CH}_3)_2) \longrightarrow \text{(CH·CH}_3\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, H}_2\text{C, CHCl, CH·CH(CH}_3)_2) \longrightarrow$$

$$\text{(CH·CH}_3\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, H}_2\text{C, CH, C·CH(CH}_3)_2) \longrightarrow \text{(CH·CH}_3\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, CCl·CH(CH}_3)_2) .$$

Der dem Menthanon(2) (Carvomenthon) zugehörige secundäre Alkohol ist das **Tetrahydrocarveol**[3], ***p-Menthanol(2)*** (Carvomenthol) $C_{10}H_{19}·OH$; er wird am besten durch Reduction des Δ^3-p-Menthenon(2) (Carvenon) mit Natrium und Alkohol gewonnen (vgl. S. 924 u. 926). Er siedet bei 220° und besitzt das spec. Gew. 0·90 bei 23°. $n_D = 1·46246$. Der Geruch ist schwach kümmelartig. Da die Constitution des Carvomenthons festgelegt ist, so ergiebt sich auch diejenige des Carvomenthols:

[1] Brühl, Ber. **24**, 3374 (1891).

[2] Kondakow u. Lutschinin, J. pr. [2] **60**, 260 (1899). — Kursanow, Ann. **318**, 327 (1901).

[3] Baeyer, Ber. **26**, 823 (1893). — Wallach, Ann. **277**, 130 (1893). Ber. **28**, 1955 (1895). — Semmler, Ber. **27**, 895 (1894). — Wallach u. Herbig, Ann. **287**, 377 (1895). — Kondakow u. Lutschinin, J. pr. [2] **60**, 260 (1899).

CH·CH$_3$
H$_2$C CO
H$_2$C CH$_2$
CH·CH(CH$_3$)$_2$

⇄

CH·CH$_3$
H$_2$C CH·OH
H$_2$C CH$_2$
CH·CH(CH$_3$)$_2$.

Mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung geht es wieder in das zugehörige Keton über. Charakteristisch ist das Tetrahydrocarvyl-Phenylurethan, welches bei eintägigem Stehen von Tetrahydrocarveol mit Phenylisocyanat entsteht; es krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 74—75°.

Für den secundären Alkohol Thujamentol (vgl. S. 978) gilt das für Thujamenthon (S. 901) Gesagte.

Die beiden tertiären Alkohole $C_{10}H_{19}\cdot OH$, das tertiäre Menthol oder ***Menthanol (4)*** und das tertiäre Carvomenthol oder ***Menthanol (1)***, besitzen lediglich systematisches Interesse. Sie entstehen auf analogen Wegen[1] aus Menthol und Carvomenthol, wie durch nachfolgende Uebersicht veranschaulicht wird:

CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH·OH / CH·CH(CH$_3$)$_2$ → CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH·J / CH·CH(CH$_3$)$_2$ → CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH / C·CH(CH$_3$)$_2$ →

CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH$_2$ / J·C·CH(CH$_3$)$_2$ → CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH$_2$ / C·O·CO·CH$_3$ / CH(CH$_3$)$_2$ → CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH$_2$ / C·OH / CH(CH$_3$)$_2$;

CH·CH$_3$ / H$_2$C CH·OH / H$_2$C CH$_2$ / CH·CH(CH$_3$)$_2$ → CH·CH$_3$ / H$_2$C CH·J / H$_2$C CH$_2$ / CH·CH(CH$_3$)$_2$ → C·CH$_3$ / H$_2$C CH / H$_2$C CH$_2$ / CH·CH(CH$_3$)$_2$ →

CH$_3$·C·J / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH$_2$ / CH·CH(CH$_3$)$_2$ → CH$_3$·C·O·CO·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH$_2$ / CH·CH(CH$_3$)$_2$ → CH$_3$·C·OH / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH$_2$ / CH·CH(CH$_3$)$_2$.

Zur Erläuterung diene, dass die secundären Alkohole durch Behandlung mit Jodwasserstoff in die Jodide übergehen, letztere beim Erhitzen mit Chinolin Jodwasserstoff abspalten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Δ^1- bezw. Δ^3-Menthen, bilden. Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an die Menthene entstehen tertiäre Jodide, welche mit Silberacetat das Halogen gegen die Acetylgruppe austauschen; diese Reaction verläuft nicht glatt, da sich immer ein grosser Theil der Menthene regenerirt. Schliesslich werden die Acetate zu den Alkoholen verseift.

[1] BAEYER, Ber. **26**, 2270, 2560 (1893). — MASSON u. REYCHLER, Ber. **29**, 1843 (1896).

Dieselben sind Oele von schwachem Geruch, welche sich gegen Chromsäure wie tertiäre Alkohole verhalten. Mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, tauschen sie sofort die Hydroxylgruppe gegen Brom aus und liefern Bromhexahydrocymole.

Eingehendere Behandlung verdient der zweiwerthige bitertiäre Alkohol, das **Terpin** oder ***p*-Menthandiol (1.8)**

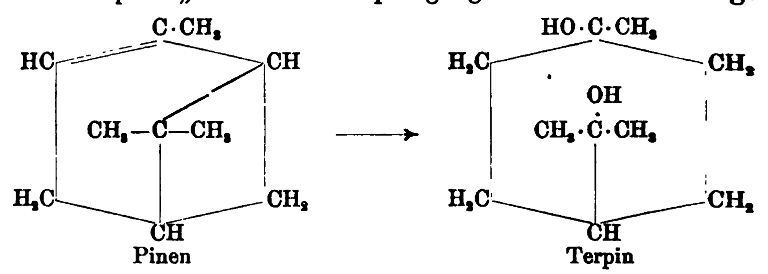
$$CH_3\cdot(OH)C{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)_2.$$

Obwohl es in der Natur direct nicht aufgefunden wurde, nimmt es als leicht zugängliche Verbindung einen besonders wichtigen Platz in der Chemie der Terpenkörper ein, und die Erklärung seiner Constitution ist wegen der vielseitigen Beziehungen zu den wichtigsten Repräsentanten dieser Körperklasse von fundamentaler Bedeutung.

Das Hydrat des Terpins[1], das sogenannte **Terpinhydrat** $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, fiel den Chemikern schon früh wegen seiner grossen Krystallisationsfähigkeit auf; es entsteht leicht aus Terpentinöl bei Behandlung mit verdünnten Säuren. Doch ist die Constitution des Terpinhydrats und somit des Terpins trotz der zahlreichen Untersuchungen erst in neuerer Zeit durch Wallach, Baeyer und besonders Tiemann und Schmidt endgültig festgelegt worden.

Zu seiner Bereitung werden nach Hempel 8 Theile Terpentinöl mit 2 Theilen Alkohol und 2 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1·255 in flachen Schalen mehrere Tage stehen gelassen. Beim Abstumpfen der Säure mit Alkali krystallisirt das Terpinhydrat aus.

Der Uebergang des Terpentinöls in Terpinhydrat erklärt sich, wie später eingehend dargelegt wird, durch eine Wasseraufnahme des bicyclischen Terpens „Pinen“ unter Sprengung der Brückenbindung:



Das Terpinhydrat krystallisirt in monoklinen Säulen und löst sich in

[1] Blanchet u. Sell, Ann. **6**, 268 (1833). — Dumas u. Péligot, Ann. ch. [2]. **57**, 334 (1834). — Rammelsberg, Ann. **52**, 391 (1844). — Wiggers, Ann. **57**, 247 (1846). — Deville, Ann. **71**, 348 (1849). — Oppenheim, Ann. **129**, 157 (1864). — Mielk, Ann. **180**, 45 (1875). — Hempel, Ann. **180**, 71 (1875). — Tilden, Jb. **1878**, 63. — Flawitzky, Ber. **12**, 2358 (1879). — Wallach, Ann. **227**, 284 (1885); **230**, 247 (1885); **239**, 17 (1887). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 348 (1885). — Bouchardat u. Voiry, Compt. rend. **106**, 663 (1888). — Lafont, Jb. **1888**, 902. — Louguinine, Ann. ch. [6] **18**, 402 (1889). — Schtschukarew, Ber. **23** Ref., 433 (1890). — Wallach u. Kremers, Ann. **270**, 190 (1892). — Berkenheim, Ber. **25**, 696 (1892). — Baeyer, Ber. **26**, 2863 (1893). — Ginsberg, Chem. Centralbl. **1897** II, 420.

200 Theilen kalten und 22 Theilen siedenden Wassers; sein Schmelzpunkt liegt bei 116—117°. Bei der Destillation zersetzt es sich unter Abgabe von Wasser, worauf bei 258° wasserfreies Terpin übersiedet; ebenso verliert es das Wasser beim Trocknen über Schwefelsäure.

Das Terpinhydrat kann synthetisch[1] aus dem olefinischen tertiären Alkohol Linalool erhalten werden, dessen Constitution S. 754 erörtert wurde. Durch Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure nimmt das Linalool ganz glatt zwei Molecüle Wasser auf und bildet Terpinhydrat:

$$\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C(OH)}}\cdot CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ OH\cdot CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH)CH_3;$$

Linalool

hiernach erscheint es möglich, dass das Terpinhydrat noch kein cyclisches Produkt ist, sondern der Reihe der olefinischen Terpenalkohole angehört (vgl. S. 758—759). Wie dem aber auch sei, die bei der Destillation erfolgende Wasserabspaltung und die Umwandlung in Terpin kann jedenfalls nur im Sinne der Formeln vor sich gehen:

$$\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ OH\cdot CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH\!\!<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_3.$$

Aus dieser Synthese ergiebt sich die Constitution des Terpins als p-Menthandiol (1.8) in ungezwungener Weise; zu demselben Resultat gelangt man, wenn man die Abbauprodukte des Terpins, welche bei der Oxydation entstehen, interpretirt.

Bei der Oxydation des Terpinhydrats mit Salpetersäure werden Terebinsäure, Paratoluylsäure und Terephtalsäure, mit Chromsäure: Essigsäure und Terpenylsäure gebildet. Terpin liefert mit Chromsäure und Eisessig neben Terpinhydrat das Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$: *Methoäthylheptanonolid* (vgl. S. 887). Besonders wichtig ist die Bildung der Terebinsäure:

$$\begin{matrix}HO_2C\cdot CH-CH_2\cdot CO\\ \quad | \qquad\qquad\quad |\\ \quad C\text{———}O\\ \diagup\;\diagdown\\ CH_3\quad CH_3\end{matrix},$$

die eindeutig darauf hinweist, dass die eine tertiäre Alkoholgruppe im Terpin und Terpinhydrat in Stellung 8 sich befindet. In folgender Uebersicht sind die Ergebnisse der Oxydation in genetischem Zusammenhang dargestellt:

[1] Tiemann u. Schmidt, Ber. 28, 1781 (1895).

$HO\cdot C\cdot CH_3$
H_2C CH_2
H_2C CH_2
$CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$
Terpin

⟶

$OC\cdot CH_3$
OC CH_2
H_2C CH_2
O CH
$C(CH_3)_2$
Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$
Methoäthylheptanonolid

$HO\cdot OC\cdot CH_3$
OC $COOH$
H_2C CH_2
O CH
$C(CH_3)_2$
Essigsäure und
Terpenylsäure

CO
H_2C $COOH$
O CH
$C(CH_3)_2$
Terebinsäure .

Wir begegnen hier den beiden Säuren **Terpenyl-** und **Terebin-Säure**, welche als Abbauprodukte einer Reihe von natürlichen Produkten in der Terpenreihe, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde (vgl. S. 887), hervorragende Wichtigkeit erlangt haben. Die Formel der Terpenylsäure[1] ist von Wallach aufgestellt und von Schryver, Mahla und Tiemann begründet, die der Terebinsäure[2] von Fittig endgültig bewiesen.

Die **Terebinsäure** (vgl. Bd. I, S. 800) wurde synthetisch durch Condensation von Aceton mit Brombernsteinsäureester in Gegenwart von Zinkkupfer erhalten (Blaise)[3]:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big>CO + Br\cdot\underset{CH_2\cdot COOR}{CH}\cdot COOR + Zn \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big>\underset{O\cdot ZnBr}{C}-\underset{CH_2\cdot COOR}{CH}\cdot COOR \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big>C-CH-COOH,\ CH_2,\ O-CO$$

Terebinsäure.

Die **Terpenylsäure** schmilzt wasserfrei bei 90° und wird durch 5%ige Permanganatlösung zum Theil in Terebinsäure übergeführt, während sie synthetisch durch Oxydation von *β*-Isopropylglutarsäure mit Chromsäuremischung bereitet werden kann (Lawrence)[4]:

$$(CH_3)_2CH\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot COOH\\ \diagdown CH_2\cdot COOH\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2C-CH\begin{matrix}\diagup CH_2-COOH\\ \diagdown CH_2-CO\end{matrix},\ O\text{———}\lrcorner .$$

Beim Erhitzen von Terpinhydrat mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 210° entsteht ein **Hexahydroparacymol** $C_{10}H_{20}$.

---

[1] Wallach, Ann. **259**, 322 (1890). — Schryver, Journ. Soc. **63**, 1327 (1893). — Mahla u. Tiemann, Ber. **29**, 928 (1896).
[2] Fittig u. Frost, Ann. **226**, 363 (1884).
[3] Compt. rend. **126**, 349 (1898).
[4] Journ. Soc. **75**, 531 (1899).

Betrachten wir die Constitutionsformel des Terpins, so finden wir, dass sich zwei raumisomere Modificationen daraus ableiten lassen, welche im Verhältniss der cis-trans-Isomerie, wie die beiden Hexahydroterephtalsäuren, zu einander stehen:

$(CH_3)_2(OH)C$ — CH_3 / H — OH
cis-Terpin

$(CH_3)_2(OH)C$ — OH / H — CH_3
trans-Terpin

Das **cis-Terpin**, ***cis-p-Menthandiol (1.8)***, entsteht bei der Destillation des Terpinhydrats; es siedet bei 258° und schmilzt bei 104—105°.

Das **trans-Terpin**, ***trans-p-Menthandiol (1.8)***, krystallisirt in schönen glasglänzenden Tafeln, welche bei 156—158° schmelzen und bei 263—265° sieden. Diese Verbindung bildet kein Hydrat. Sie entsteht aus cis-Terpin auf einem Umwege, indem dasselbe mit Phosphortribromid in das entsprechende Dibromid und letzteres mit Silberacetat in ein Diacetat übergeführt wird, welches nun durch Verseifung trans-Terpin liefert:

$CH_3 \cdot C(OH)$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, $CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$
cis-Terpin

⟶

$CH_3 \cdot CBr$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, $(CH_3)_2CBr \cdot CH$
Dipentendibromhydrat

⟶

$CH_3 \cdot C \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, $(CH_3)_2C \cdot CH$, $O \cdot CO \cdot CH_3$
Diacetat

⟶

$CH_3 \cdot C(OH)$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH$
trans-Terpin.

Das dem Terpin entsprechende Dibromid ist bekannter unter dem Namen Dipentendibromhydrat, weil es aus dem Terpen „Dipenten" leicht durch Addition von Bromwasserstoff gewonnen werden kann (vgl. S. 951). Ebenso wie das Terpin existirt es in zwei cis- und trans-Modificationen, welche beide gleichzeitig beim Behandeln von cis-Terpin mit Phosphortribromid oder Eisessig-Bromwasserstoff entstehen.

Verhalten des Terpinhydrats gegen wasserentziehende Mittel. Wird Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so tritt Wasserabspaltung ein, und es bilden sich neben den Kohlenwasserstoffen Dipenten, Terpinolen und Terpinen Gemenge von ungesättigten Alkoholen, welche Terpineol, $\Delta^{4(8)}$-Menthenol und $\Delta^{8(9)}$-Menthenol enthalten. Folgendes Schema giebt einen Ueberblick über die mannigfachen Produkte, die durch Abspaltung von einer oder von beiden Hydroxyl-

gruppen entstehen können und später (S. 929ff., 947 u. 950) eingehend behandelt werden:

Terpin $-1\,H_2O \rightarrow$ Terpineol, $\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1), $\Delta^{8(9)}$-Menthenol (1):

$-2\,H_2O \rightarrow$ Dipenten, Terpinolen, Terpinen (?).

Neben diesen Produkten findet sich in kleiner Menge eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$, welche weder Alkohol- noch Keton-Eigenschaften besitzt und daher als ein durch intramoleculare Wasserabspaltung innerhalb der beiden Hydroxylgruppen entstandenes Oxyd aufzufassen ist:

Dieses Oxyd, welches den Namen **Cineol**[1] führt, auch Eucalyptol oder Cajeputol genannt wird, ist ein Bestandtheil zahlreicher ätherischer

---

[1] Voelckel, Ann. **87**, 312 (1853). — Kraut u. Wahlforss, Ann. **128**, 293 (1864). — Faust u. Homeyer, Ber. **7**, 1429 (1874). — Wright u. Lambert, Ber. **7**, 598 (1874). — Kanonnikoff, Ber. **14**, 1699 (1881). — Hell u. Stürcke, Ber. **17**, 1970 (1884). — Gladstone, Journ. Soc. **45**, 241 (1884). — Jahns, Ber. **17**, 2941 (1884). — Hell u. Ritter, Ber. **17**, 2609 (1884). — Wallach u. Brass, Ann. **225**, 291 (1884). — Wallach, Ann. **225**, 314 (1884); **239**, 22 (1887); **252**, 94 (1889). — Wallach u. Pulfrich, Ann. **245**, 195 (1888). — Wallach u. Gildemeister, Ann. **246**, 268 (1888). — Bouchardat u. Voiry, Compt. rend. **106**, 663 (1888). — Louguinine, Ann. ch. [6] **18**, 401 (1889). — Bertrand, Bull. [3] **9**, 435 (1893). — Scammell, D. R.-Pat. Nr. 80118; Friedlaender, IV, 1308. — Bertram u. Walbaum, Arch. f. Pharm. **235**, 178 (1897).

Oele, auf deren Aufzählung hier unter Hinweis auf die Speciallitteratur[1] verzichtet werden muss. Besonders reich an Cineol ist das Eucalyptusöl (von Eucalyptus globulus), Cajeputöl und Wurmsamenöl (Oleum cinae). Aus diesen Oelen kann man das Cineol entweder durch Ausfrieren, es schmilzt bei -1^{0}, oder vermittelst der Chlorwasserstoffverbindung isoliren.

Zur Bereitung der letzteren wird in cineolhaltiges Oel trockenes Salzsäuregas unter guter Kühlung eingeleitet; der ausgeschiedene Krystallbrei, welcher die salzartige[2] Verbindung $C_{10}H_{18}O \cdot HCl$ darstellt, wird abgepresst und behufs Regenerirung des Cineols mit Wasserdampf destillirt; dieses Verfahren wird behufs weiterer Reinigung mit dem destillirten Produkt nochmals wiederholt.

Das Cineol ist inactiv, riecht charakteristisch campherartig, siedet im reinen Zustande bei 177^{0} und besitzt bei 15^{0} das spec. Gew. 0·930; $n_D = 1 \cdot 45961$.

Die Constitution des Cineols wird einerseits durch seine Bildung aus Terpin, andererseits durch sein Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig illustrirt. In letzterem Falle geht es in cis-Dipentendibromhydrat über — eine Verbindung, welche bereits bei der Besprechung des Terpins erwähnt wurde (S. 909), sich präparativ am besten aus Cineol darstellen lässt und das dem cis-Terpin correspondirende bitertiäre Dibromderivat des Hexahydrocymols darstellt:

$CH_3 \cdot C$, H_2C, CH_2, O, H_2C, CH_2, CH—$C(CH_3)_2$ ⟶ $CH_3 \cdot CBr$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH—$CBr(CH_3)_2$.

Aus diesen Beziehungen ergiebt sich die Constitution des Cineols zur Genüge.

Interessant ist das Verhalten des Cineols bei der Oxydation, welche von Wallach und Gildemeister[3] sehr eingehend studirt wurde. Bei der Einwirkung von Permanganat entsteht unter Erhaltung des Oxydrings und Sprengung des Hexamethylenrings eine Dicarbonsäure, die inactive **Cineolsäure** $C_{10}H_{16}O_5$ (Schmelzpunkt 204—208°), aus der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Cineolsäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 77—78° gewonnen wird. Letzteres liefert bei der trockenen Destillation quantitativ neben Kohlensäure und Kohlenoxyd ein ungesättigtes aliphatisches Keton, das Methylheptenon, dessen Constitution (vgl. S. 746—747) bereits ausführlich klargelegt worden ist. Die Umwandlung des Cineols über die Cineolsäure in Methylheptenon erklärt sich nach folgendem Schema:

---

[1] Gildemeister u. Hoffmann Aetherische Oele (Berlin 1899), S. 240.

[2] Vgl. Baeyer u. Villiger „Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs", Ber. **34**, 2689 (1901).

[3] Ann. **246**, 268 (1888). — Wallach, Ann. **258**, 319 (1890). — Wallach u. Elkeles, Ann. **271**, 21 (1892).

Cineol → Cineolsäure → Cineolsäureanhydrid → Methylheptenon + CO_2 + CO

Die Spaltung der Cineolsäure[1] in optisch active Formen ist mittelst des Strychninsalzes gelungen; die activen Modificationen schmelzen bei 79° und sind krystallwasserhaltig; $[\alpha]_D^{20}$: + 18·56° bis 19·10° in wässriger Lösung (p = 7·3 bis 8·2).

Wird die Cineolsäure mit Wasser auf 160° erhitzt[2], so bildet sich die Cinensäure $C_9H_{16}O_3$, welche noch den Oxydring intact enthält und durch Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der Cineolsäure entstanden ist. Bei weiterem Erhitzen mit Wasser geht die Cinensäure in eine ungesättigte aliphatische β-Oxysäure $C_9H_{16}O_3$ über, welche beim Destilliren H_2O abgiebt und in eine zweifach ungesättigte Säure $C_9H_{14}O_2$ verwandelt wird. Diese Säuren stehen daher in folgendem Zusammenhange:

Cinensäure → $CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH(C(OH)(CH_3)_2) \cdot COOH$ →
5-Methoäthylol (5¹)-hexen (2)-säure (6)

$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot C(COOH){=}C(CH_3)_2$.
5-Methoäthenhexen (2)-säure (6)

Ein ***p-Menthandiol (3.4)***[3] entsteht aus Δ^3-Menthen nach folgendem Schema (vgl. S. 937):

Δ^3-Menthen → p-Menthandiol (3.4) [C(OH)·CH(CH₃)₂, CH(OH)];

ein isomeres ***p-Menthandiol (3.8)***[4] wurde synthetisch aus Citronellal bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (vgl. S. 755 u. 759):

Die drei- und vierwerthigen Alkohole des Hexahydrocymols entstehen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung (WAGNER), sie sollen hier nur kurz erwähnt und später bei den betreffenden ungesättigten Verbindungen besprochen werden.

---

[1] RUPE u. RONUS, Ber. **33**, 3541 (1900).
[2] RUPE, Ber. **33**, 1129 (1900); **34**, 2191 (1901).
[3] WAGNER, Ber. **27**, 1640 (1894). — TOLLOCZKO, Ber. **28 Ref.**, 926 (1895).
[4] BARBIER u. LÉSER, Compt. rend. **124**, 1308 (1897).

Durch Oxydation ungesättigter Alkohole wurden z. B. erhalten:

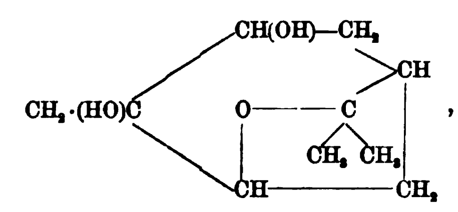
p-Menthantriol (1.4.8) aus $\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1), vgl. S. 933;
p-Menthantriol (1.2.8) aus Terpineol, vgl. S. 931;
p-Menthantriol (2.8.9) aus Dihydrocarveol, vgl. S. 928;

sie dienten zur Constitutionsaufklärung dieser Verbindungen.

Ein Tetraalkohol ist der sogenannte **Limonetrit**[1] — das ***p-Menthantetrol (1.2.8.9)***, welches aus Limonen gewonnen wird (vgl. S. 953):

```
          CH(OH)—CH2           CH3
CH3·(HO)C            >CH·C(OH)        ;
          CH2———CH2            CH2(OH)
```

eine oxydartige Verbindung endlich ist das **Pinolglykol**[2]:



das Oxydationsprodukt des Pinols, vgl. S. 987.

Einen Alkohol des Meta-Menthans stellt das ***m-Menthanol (5)***[3] [*1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexanol* (*5*)] dar:

```
          CH3
          CH
   H2C         CH2
                          ,
OH·HC          CH·CH(CH3)2
          CH2
```

welches auf synthetischem Wege gewonnen wurde, vgl. Tabelle Nr. 68 auf S. 805.

Ein ***m-Menthandiol (1.8)***[4]

```
     CH3   OH
         C
  H2C        CH2
  H2C        CH·C(OH)(CH3)2
        CH2
```

(Metaterpin) entsteht aus Carvestrendihydrobromid (vgl. S. 958) und Silberacetat bei der Verseifung; es schmilzt bei 127°.

[1] Wagner, Ber. **23**, 2315 (1890).
[2] Wallach, Ann. **259**, 311 (1890). — Wagner, Ber. **32**, 2070 (1899).
[3] Knoevenagel u. Wiedermann, Ann. **297**, 169 (1897).
[4] Baeyer, Ber. **27**, 3490 (1894).

C. Amine der Menthane.

Die Amine des p-Hexahydrocymols besitzen bis jetzt nur untergeordnetes Interesse und können daher kurz abgehandelt werden. Sie werden aus den Ketonen nach allgemeinen Methoden (vgl. S. 789 ff.), entweder durch Reduction ihrer Oxime (GOLDSCHMIDT) oder durch Erhitzen mit Ammoniumformiat (LEUCKART), gewonnen.

Durch Eintritt der Amidogruppe in eine Methylengruppe des Hexamethylenrings des p-Menthans entstehen drei asymmetrische Kohlenstoffatome; in Folge dessen sind bei diesen Basen zahlreiche Isomeriefälle vorauszusehen. So sind vom **Menthylamin**[1] ***(3-Amino-p-menthan)***:

CH·CH_3
H_2C — CH_2
H_2C — CH·NH_2
CH·CH$(CH_3)_2$

bereits zwei Isomere bekannt, ein links- und ein rechtsdrehendes, welche nicht einander entsprechende enantiomorphe Formen sind.

Links-Menthylamin entsteht bei der Reduction des Links-Menthonoxims (S. 894); es ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel von unangenehmen basischem Geruch, welches stark Kohlensäure aus der Luft anzieht; siedet bei 209° bis 210° und zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D - 38\cdot07°$. Die Acetylverbindung schmilzt bei 145°.

Rechts-Menthylamin wird beim Erhitzen von Menthon und Ammoniumformiat neben Links-Menthylamin als Formylverbindung gebildet. Das Rechts-Formylmenthylamin ist viel schwerer löslich als das Links-Formylmenthylamin worauf die Trennung begründet ist. Das aus der Formylverbindung durch Verseifen gewonnene Rechts-Menthylamin besitzt sehr ähnliche Eigenschaften wie die Links-Form und siedet bei 207—208°; $[\alpha]_D = + 14\cdot87°$. Das Acetylderivat krystallisirt in schönen, bei 168—169° schmelzenden Prismen.

Links- und Rechts-Menthylamin unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Während bei letzterem hauptsächlich unter Ammoniakabspaltung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, Δ^3-Menthen, entsteht, wird bei ersterem die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht unter Bildung eines Menthols:

CH·CH_3 / H_2C — CH_2 / H_2C — CH·NH_2 / CH·CH$(CH_3)_2$ (Links-Menthylamin) ⟶ CH·CH_3 / H_2C — CH_2 / H_2C — CH·OH / CH·CH$(CH_3)_2$ (Menthol),

CH·CH_3 / H_2C — CH_2 / H_2C — CH·NH_2 / CH·CH$(CH_3)_2$ (Rechts-Menthylamin) ⟶ CH·CH_3 / H_2C — CH_2 / H_2C — CH / C·CH$(CH_3)_2$ (Δ^3-Menthen).

[1] MORIYA, Journ. Soc. **39**, 77 (1881). — ANDRES u. ANDREEF, Ber. **25**, 61? (1892). — WALLACH u. KUTHE, Ann. **276**, 296 (1893). — BINZ, Ann. **276**, 324 (1893).

Aus diesen Beobachtungen WALLACH's geht hervor, dass die Amidogruppe in den beiden Körpern eine verschiedene räumliche Lagerung zur Isopropylgruppe besitzen muss.

Das dem Menthylamin structurisomere **Carvomenthylamin**[1], ***2-Amino-p-menthan*** (Tetrahydrocarvylamin):

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH\cdot NH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

wurde durch Reduction des Carvomenthonoxims in optisch inactiver Form erhalten; es siedet bei 211—212° und bildet mit der Kohlensäure der Luft ein festes Carbamat. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 124—125°. Optisch active Modificationen entstehen bei der Reduction des Phellandrennitrits (vgl. S. 956 u. 957) mit Natrium und Alkohol; die Acetylderivate schmelzen bei 158—159°.

Die den beiden tertiären Alkoholen des p-Menthans entsprechenden tertiären Amine sind das

tertiäre Menthylamin, ***4-Amino-p-menthan*** und das **tertiäre Carvomenthylamin**, ***1-Amino-p-menthan***; sie sind von BAEYER[2] aus Δ^1- und Δ^8-Menthen durch Anlagerung von Bromwasserstoff, Umsetzung der Brommenthane mit Silbercyanat und Verseifung der Isocyanate mit Kali neben regenerirtem Menthen gewonnen worden:

$$\begin{array}{c} C\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot CBr \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot C(N:CO) \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot NH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array};$$

Δ^1-Menthen — *1-Brommenthan* — *1-Aminomenthan*

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH \\ C\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CBr\cdot CH(CH_3) \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ C(N:CO)\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ C(NH_2)\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}.$$

Δ^3-Menthen — *4-Brommenthan* — *4-Aminomenthan*

Zu den sauerstoffhaltigen Amidoderivaten der Menthane gehört das **Pulegonamin** [***8-Aminomenthanon (3)***], welches bereits S. 899 Erwähnung fand.

Eine interessante, vom p-Menthan sich ableitende Base ist das **Menthylhydrazin**[3] [***(3-Hydrazinomenthan***]:

Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 723 (1893). — KISHNER, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **27**, 476 (1895); Chem. Centralbl. **1900 I**, 654. — WALLACH, Ann. **300**, 278 (1898).

[1] WALLACH, Ann. **277**, 137 (1893). — WALLACH u. HERBIG, Ann. **287**, 378 (1895).

[2] Ber. **26**, 2270, 2562 (1893).

[3] KISHNER, J. pr. [2] **52**, 424 (1895); **64**, 113 (1901).

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH\cdot NH\cdot NH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array},$$

welches von KISHNER auf eigenartigem Wege erhalten wurde. Durch Behandlung von Menthylamin mit Brom entsteht ein dickes Oel, das Dibromaminomenthan, in welchem die Amidwasserstoffatome durch Brom ersetzt sind. Dasselbe wird durch Silberoxyd in Menthonmenthylhydrazin, indem zwei Molecüle miteinander reagiren, übergeführt:

$$2\,C_{10}H_{19}\cdot NH_2 \longrightarrow 2\,C_{10}H_{19}\cdot NBr_2 \longrightarrow \begin{array}{c} C_{10}H_{19}\cdot NH \\ | \\ C_{10}H_{18}:N \end{array}.$$

Das Menthonmenthylhydrazin (Schmelzpunkt 92—93°) zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (unter gleichzeitiger Bildung von Menthan) in Menthon und Menthylhydrazin, welches bei 240—242° siedet.

D. Gesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ (Menthane).

Die Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist wohl die wenigst untersuchte in der Terpenchemie; es mag dies zum Theil darin seinen Grund haben, dass einerseits Vertreter dieser Körperklasse in der Natur nicht aufgefunden sind, andererseits dass sich dieselben chemisch sehr schwierig bearbeiten lassen; denn es ist bisher nicht gelungen, sie selbst genau zu charakterisiren oder krystallisirende Derivate von ihnen darzustellen.

Die Theorie sieht für die Formel des **Hexahydro-p-cymols, *p-Menthans*,** zwei raumisomere Formen voraus, welche im Verhältniss der cis- und trans-Isomerie zu einander stehen:

$$\begin{array}{cc} H \quad\quad H & H \quad\quad CH_3 \\ (CH_3)_2HC \quad\quad CH_3 & (CH_3)_2HC \quad\quad H \end{array}$$

cis-p-Menthan *trans-p-Menthan*

Es ist nun eine grössere Zahl von Kohlenwasserstoffen[1] der empirischen Formel $C_{10}H_{20}$ bekannt, die nach ihrer Entstehung die Constitution des p-Menthans besitzen könnten. Da sie aber meistens aus Alkoholen, Ketonen, Hydrochloriden ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen mit Jodwasserstoff oder concentrirter Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhalten wurden und man nach den Untersuchungen von MARKOWNIKOW und ZELINSKY die isomerisirende Wirkung dieser

[1] BERTHELOT, Jb. **1869**, 332. — ARMSTRONG, Ber. **12**, 1759 (1879). — ORLOW, Ber. **16**, 799 (1883). — SCHTSCHUKAREW, Ber. **23 Ref.**, 433 (1890). — WALLACH u. BERKENHEIM, Ann. **268**, 226 (1892). — BERKENHEIM, Ber. **25**, 686 (1892). — WAGNER, Ber. **27**, 1638 (1894). — KANONNIKOW, J. pr. [2] **31**, 352 (1885).

Säuren kennen gelernt hat, so ist es nicht ausgeschlossen, dass die so gewonnenen Produkte zum mindesten durch Kohlenwasserstoffe stark verunreinigt sind, welche nicht mehr den Hexamethylenring enthalten (vgl. S. 748). Man kann diese Verbindungen daher vorläufig systematisch nicht behandeln, bis ihre Reinheit und Constitution ausser Frage gestellt ist.

Ein Weg zur Bereitung des Hexahydroparacymols, welcher die erwähnten Mängel nicht besitzt, ist zuerst von MONTGOLFIER[1], später von JÜNGER und KLAGES[2] eingeschlagen worden. MONTGOLFIER reducirte 1.4-Dibrommenthan (Dipentendibromhydrat, vgl. S. 909 u. 951) mit Natrium, während JÜNGER und KLAGES Menthylchlorid (*3-Chlormenthan*) mit Natrium und Alkohol behandeln:

$CH_3 \cdot C \cdot Br$ / H_2C, CH_2 / H_2C, CH_2 / $(CH_3)_2CH \cdot C \cdot Br$ ⟶ $CH_3 \cdot CH$ / H_2C, CH_2 / H_2C, CH_2 / $(CH_3)_2CH \cdot CH$ ⟵ $CH_3 \cdot CH$ / H_2C, CH_2 / $Cl \cdot HC$, CH_2 / $(CH_3)_2CH \cdot CH$.

Dieses **p-Menthan** siedet über Natrium bei 170°, besitzt das specifische Gewicht 0·8179 bei 0°, 0·796 bei 15° und den Brechungsexponenten $n_D = 1 \cdot 44003$; es wird in der Kälte weder von rauchender Salpetersäure, Schwefelsäure, noch von Brom angegriffen. Ein p-Menthan von gleichen Eigenschaften entsteht beim Ueberleiten von p-Cymol und Wasserstoff über reducirtes erhitztes Nickel (vgl. S. 748).

Ein bei 171—172° siedendes Hexahydrocymol wurde von RENARD[3] aus der Harzessenz isolirt.

Vom **Hexahydro-m-cymol,** ***m-Menthan,*** sieht die Theorie ebenfalls zwei cis-trans-Modificationen voraus. Ein Hexahydrometacymol ist bereits in Tab. 66 auf S. 787 aufgeführt; es ist von KNOEVENAGEL[4] aus 1-Methyl-3-isopropylcyclohexenon durch successive Reduction gewonnen worden. Diese Verbindung besitzt deshalb Interesse, weil der Nachweis gelungen ist, dass das Sylvestren, ein natürlich vorkommendes Terpen $C_{10}H_{16}$, der Reihe der hydrirten Metacymole angehört (vgl. S. 958).

Hexahydro-o-cymole[5] **(o-Menthane)** sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt geworden.

II. Einfach ungesättigte Abkömmlinge der Menthane.

A. Menthenone $C_{10}H_{16}O$.

Vom p-Menthan leiten sich zwei Reihen Menthenone ab, welche dem p-Menthanon (2) (Carvomenthon) und dem p-Menthanon (3) (Menthon) entsprechen. Demgemäss werden diese Verbindungen in zwei Unterabtheilungen zergliedert:

---

[1] Ann. ch. [5] **19**, 158 (1880). [2] Ber. **29**, 317 (1896).
[3] Ann. ch. [6] **1**, 230 (1884).
[4] Ann. **297**, 174 (1897). [5] WREDEN, Ann. **187**, 164 (1877).

1. Ketone [p-Menthenone (3)], welche vom Menthon, und
2. Ketone [p-Menthenone (2)], welche vom Carvomenthon deriviren.

1. Vom **Menthenon (3)** sieht die Theorie sieben Structurisomere voraus, von denen vier bekannt sind:

Δ^1-*Menthenon (3)* bekannt	Δ^4 bekannt	Δ^5 unbek.	Δ^6 unbek.	$\Delta^{1(7)}$ unbek.	$\Delta^{4(8)}$ Pulegon	$\Delta^{8(9)}$ Isopulegon (2 Raumisomere)

Das *Δ^1-p-Menthenon (3)* wurde von CALLENBACH[1] auf dem bereits besprochenen synthetischen Wege erhalten (vgl. S. 826 und Tab. 70 auf S. 831).

Δ^4-p-Menthenon (3) fand ebenfalls schon S. 898 Erwähnung. Es ist auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt worden, die anscheinend zu demselben Keton geführt haben.

URBAN und KREMERS[2] behandelten das aus Menthol durch Wasserabspaltung entstehende Menthen mit Nitrosylchlorid (vgl. S. 937). Aus dem Menthennitrosochlorid wurde mit alkoholischer Natronlauge Salzsäure abgespalten und das sich bildende ungesättigte Oxim mit Säuren in das Keton und Hydroxylamin zerlegt:

·OH → → :NOH ·Cl → :NOH → O

BAEYER zerlegt Bisnitrosomenthon mit Salzsäure, wobei ein 4-Chlormenthon und aus diesem durch Salzsäureabspaltung ein Δ^4-Menthenon gewonnen wird (vgl. S. 898).

Das Δ^4-Menthenon(3) siedet bei 206—208°, besitzt das spec. Gew. 0·916 bei 20°. Sein Oxim krystallisirt in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 63—66°. Das Semicarbazon bildet dünne Prismen, welche bei 171—173° schmelzen. Die Schwefelwasserstoffverbindung schmilzt bei 212—215°.

Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das **Pulegon**[3] oder *$\Delta^{4(8)}$-p-Menthenon (3)*. Dieses Keton ist von BECKMANN u. PLEISSNER 1891 im Poleyöl (Oel von Mentha pulegium) entdeckt und sehr gründlich untersucht worden. SEMMLER stellte die noch heute gültige Formel

[1] Ber. **30**, 639 (1897).

[2] Am. chem. Journ. **16**, 395 (1894). — BAEYER, Ber. **28**, 1587 (1895). — RICHTMANN u. KREMERS, Am. chem. Journ. **18**, 762 (1896). — WALLACH, Ann. **305**, 272 (1899).

[3] BECKMANN u. PLEISSNER, Ann. **262**, 1 (1891). — SEMMLER, Ber. **25**, 3515 (1892). — BARBIER, Compt. rend. **114**, 126 (1892). — BAEYER u. HENRICH, Ber. **28**, 652 (1895). — WALLACH, Ber. **28**, 1965 (1895). — BAEYER u. PRENTICE, Ber. **29**, 1081 (1896). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **29**, 914 (1896). — KLAGES, Ber. **32**, 2564 (1899). — HARRIES u. ROEDER, Ber. **32**, 3357 (1899).

auf, während die Synthese 1897 von TIEMANN und SCHMIDT ausgeführt wurde. Das billige Poleyöl des Handels, welches zu Parfümeriezwecken Verwendung findet, enthält etwa 80% an Pulegon. Aus diesem Oel kann es entweder durch Fractioniren im Vacuum oder reiner über die Bisulfitverbindung isolirt werden. Letztere wird gewonnen, wenn 100 ccm Poleyöl mit 210 ccm Bisulfitlösung und 56—60 ccm Alkohol längere Zeit geschüttelt werden.

Eigenschaften. Das Pulegon siedet bei 221—222°, besitzt das spec. Gew. 0·9323 bei 20° und den Brechungsexponenten $n_D = 1{\cdot}4846$; es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ($[\alpha]_D + 22{,}89°$); die reine Verbindung riecht pfefferminzartig und färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

Das Pulegon wird durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin als $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton charakterisirt (vgl. S. 822—823); es liefert zwei Hydroxylaminverbindungen. Das wahre Oxim $C_{10}H_{16}$:N·OH ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 118° bis 119°. Ein Hydroxylaminanlagerungsprodukt, sogenanntes Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{18}$ON·OH (vgl. auch S. 899), welches in grösserer Menge entsteht und mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 157°; es ist optisch links drehend ($[\alpha_D] = -83{\cdot}44°$ in 10%iger alkoholischer Lösung); seine Constitution wird weiter unten behandelt werden.

Das Semicarbazon schmilzt bei 172°.

Mit Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff verbindet sich Pulegon leicht zu dem schön krystallisirenden Hydrochlorid $C_{10}H_{16}O{\cdot}HCl$ vom Schmelzpunkt 24° bezw. Hydrobromid $C_{10}H_{16}O{\cdot}HBr$ vom Schmelzpunkt 40·5°.

Besonders charakteristisch für den Nachweis des Pulegons ist die Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$.

2 ccm Pulegon werden mit 2 ccm Ligroïn und 1 ccm Amylnitrit vermengt, gekühlt und hierzu soviel concentrirte Salzsäure, wie an einem dünnen Glasstab beim Eintauchen hängen bleibt, gegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei von dünnen Nadeln unter Blaufärbung der Lösung.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol nimmt Pulegon vier Wasserstoffatome auf und bildet Links-Menthol.

Constitution (vgl. S. 885—886). Aus der Reducirbarkeit des Pulegons zum Menthol geht hervor, dass dieses Keton der Menthonreihe angehört und dass sich die doppelte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Für die Lage der doppelten Bindung bleiben hiernach noch drei Möglichkeiten, zwischen welchen sich durch die Oxydation mit Permanganat entscheiden lässt; hierbei tritt Zerfall in Aceton und in dieselbe β-Methyladipinsäure, welche auch aus Menthon erhalten worden ist, ein. Dadurch ist die Lage der doppelten Bindung in $\Delta^{4(8)}$-Stellung nachgewiesen.

Dem Pulegonhydroxylamin und den Hydrohalogenverbindungen sind hiernach die folgenden Constitutionsformeln zuzuschreiben:

$$\begin{array}{ccc} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CO \\ & CH & \\ & | & \\ & C\cdot NH\cdot OH & \\ CH_3 & & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CO \\ & CH & \\ & | & \\ & C\cdot Br & \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Pulegonhydroxylamin — Hydrobrompulegon

Eine Bestätigung dieser Anschauung ist durch Wallach[1] erbracht worden, welcher zeigte, dass das Pulegon beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure oder Wasser eine hydrolytische Spaltung unter Bildung von Aceton und optisch activem Methylcyclohexanon (3) erleidet:

$$\begin{array}{ccc} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CO \\ & C & \\ & \| & \\ CH_3\cdot & C & -CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{ccc} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CO \\ & CH_2 & \end{array} + OC\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}.$$

Durch diese wichtige Beobachtung ist das Methylcyclohexanon, worauf schon verschiedentlich hingewiesen wurde (vgl. S. 813), das der präparativen Bearbeitung am leichtesten zugängliche Cyclohexan-Keton geworden.

Ein analoger Zerfall[2] des Pulegons ist noch bei verschiedenen anderen Reactionen beobachtet.

Die Formel des Pulegons besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, man kann daher das Auftreten von zwei optischen Antipoden und einer racemischen Form erwarten. Das natürliche Produkt ist die Rechts-Modification, die anderen beiden Formen sind noch nicht bekannt.

Partielle Synthese[3]. Wird der olefinische Aldehyd Citronellal, dessen Constitution S. 755 behandelt wurde, mit Essigsäureanhydrid gekocht, so geht er in das Acetat eines cyclischen Alkohols über, welches nach dem Verseifen und der Oxydation mittelst Beckmann'schem Chromsäuregemisch (vgl. S. 892) ein Keton $C_{10}H_{16}O$ liefert. Dieses Produkt, das sogenannte Isopulegon, welches S. 922 noch besprochen wird, verwandelt sich beim Behandeln mit Barytlauge unter Wanderung der Doppelbindung von der $\beta\gamma$- zur $\alpha\beta$-Stellung in Pulegon, welches mit dem natürlichen in jeder Beziehung identisch ist. Diese Synthese ist schon S. 759 durch Formeln erläutert worden.

---

[1] Ann. **289**, 337 (1896). — Zelinsky, Ber. **30**, 1532 (1897).
[2] Klages, Ber. **32**, 2564 (1899). — Harries u. Roeder, l. c.
[3] Tiemann u. Schmidt, Ber. **30**, 22 (1897).

Umwandlungen des Pulegons. Wie das Menthon leicht Aufspaltung des Hexamethylenrings unter Bildung der Menthonensäure erleidet (S. 897), so lässt sich auch der Cyclohexankern des Pulegons öffnen, wenn das ölige Bromadditionsprodukt — Pulegondibromid — mit alkoholischem Natron behandelt wird. Die hierdurch entstehende, von WALLACH[1] als Pulegensäure bezeichnete Verbindung besitzt aber wahrscheinlich nach ihrem Verhalten bei der Oxydation einen Tetramethylenring, der bei Abspaltung des Bromwasserstoffs entsteht. Die Pulegensäure lässt sich in eine Oxysäure und ein Lacton, das Pulegenolid, umwandeln:

CH·CH$_3$ | H_2C CH_2 | H_2C CO | CBr | CBr | CH_3 CH_3 — Dibrompulegon ⟶ C·CH$_3$ | H_2C CH_2 | H_2C COOH | C | ‖ | C | CH_3 CH_3 — Pulegensäure; C·CH$_3$ | H_2C CH_2 | H_2C CO | C—O | CH | CH_3 CH_3 (?). — Pulegenolid

Mit Acetessigester condensirt sich Pulegon bei Gegenwart von Eisessig und Zinkchlorid zu einem Keton der Zusammensetzung des Jonons $C_{13}H_{20}O$. Diesem sogenannten Pulegenaceton[2], welches keinen Veilchengeruch besitzt, ist folgende Formel beigelegt worden:

CH·CH$_3$ | H_2C CH_2 | H_2C C=CH·CO·CH$_3$ | C=C(CH$_3$)$_2$.

Es kann sich der Acetessigester aber auch an die doppelte Bindung in β-Stellung zur Carboxylgruppe angelagert haben, ähnlich wie sich die Reaction zwischen Malonsäureester[3] und Pulegon vollzieht, wobei sich der Körper $C_{13}H_{18}O_4$ bildet; er ist das Dilacton der Pulegonmalonsäure, entstanden nach dem Schema:

CH·CH$_3$ | H_2C CH_2 | H_2C CO | C=C(CH$_3$)$_2$ + CH_2<COOR, COOR → CH·CH$_3$ | H_2C CH_2 | H_2C CO | CH———C(CH$_3$)$_2$ | CH ‖ (COOH)$_2$ →

CH_3·CH<(CH_2·CH_2)(CH_2·C)> CH·C(CH$_3$)$_2$; C·O·CO—CH ; O·CO .

---

[1] Ann. **289**, 337 (1896); **300**, 259 (1898).

[2] BARBIER, Compt. rend. **127**, 870 (1898).

[3] VORLÄNDER u. GÄRTNER, Ann. **304**, 21 (1899). — VORLÄNDER, Ber. **33**, 3185 (1900).

Pulegonhydrobromid verliert durch alkoholisches Natron sehr leicht Bromwasserstoff und geht in Pulegon zurück; dagegen gelingt die Abspaltung des Bromwasserstoffs in anderer Richtung durch Anwendung eines neutralen Mittels, nämlich des basischen Bleinitrats in methylalkolischer Lösung:

CH_3 / CH / H_2C CH_2 / H_2C CO / CH / CBr / CH_3 CH_3 ⟶ CH_3 / CH / H_2C CH_2 / H_2C CO / CH / C / CH_2 CH_3

Es entsteht **Isopulegon**[1] oder ***$\Delta^{8(9)}$-p-Menthenon(3)***, dem wir bereits bei der Synthese des Pulegons aus Citronellal (S. 759, 920) begegneten.

Das Isopulegon verbindet sich im Gegensatz zum Pulegon nicht mit Bisulfit, lässt sich nicht zum Menthol reduciren und bildet kein Hydroxylamin-Additionsprodukt. Während das Pulegon ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, weist die Formel des Pulegons deren z w e i auf; daher sind auch zwei optisch active Formen beobachtet worden, die im Verhältniss der cis-trans-Isomerie wie Links- und Rechts-Menthon zu einander stehen:

H_2C, H_2C > C, H, O, CH_3, H — cis-Isopulegon

H_3C, H, H, O, C, CH_2, CH_3 — trans-Isopulegon

Das Isopulegon aus Hydrobrompulegon ist linksdrehend, dasjenige aus Citronellal ist rechtsdrehend. Das O x i m der linksdrehenden Form schmilzt bei 121°, das der rechtsdrehenden Form bei 145°. Beide Isopulegone geben bei der Umlagerung mit Barytlauge dasselbe Rechtspulegon, und durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht Hydrobrompulegon zurück. Bei der Oxydation werden Aceton und β-Methyladipinsäure, dieselben Produkte wie aus Pulegon, gewonnen.

2. Vom **Menthenon (2)** sieht die Theorie ebenfalls sieben Structurisomere voraus, von denen vier bekannt sind:

CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO
Δ^3	Δ^4	Δ^5	Δ^6	$\Delta^{1(7)}$	$\Delta^{4(8)}$	$\Delta^{8(9)}$
(Carvenon)	unbek.	unbek.	(Carvotanaceton)	bek. (?)	unbek.	(Dihydrocarvon)

[1] Tiemann u. Schmidt, Ber. **30**, 22 (1897); **32**, 825 (1899). — Harries u. Roeder, Ber. **32**, 3357 (1899).

Keines dieser Ketone ist bisher in der Natur aufgefunden worden; wegen seiner Beziehungen zu wichtigen natürlichen Produkten aber bietet das **Dihydrocarvon**[1] oder ***$\Delta^{8(9)}$-p-Menthenon(2)*** in dieser Gruppe das grösste Interesse und ist auch in präparativer Hinsicht am leichtesten zugänglich. Das Dihydrocarvon entsteht am besten durch Reduction des zweifach ungesättigten Ketons Carvon (S. 938) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge: $C_{10}H_{14}O + 2H = C_{10}H_{16}O$.

Eigenschaften. Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Keton siedet bei 221—222°, riecht schwach kümmelartig und besitzt bei 19° das spec. Gew. 0·928. Das Dihydrocarvon aus d-Carvon ist linksdrehend, aus l-Carvon rechtsdrehend; diese beiden Modificationen sind wahre optische Antipoden, denn die Oxime der beiden activen Modificationen schmelzen bei 88—89°, während durch ihre Vereinigung die inactive Verbindung vom Schmelzpunkt 115—116° entsteht. Cis-trans-Formen, wie beim Menthon, die sich nach der Formel voraussehen lassen, sind noch nicht bekannt. Die Doppelbindung verhält sich absolut anders wie im Pulegon, indem sie nicht Hydroxylamin angelagert und nur auf Umwegen reducirbar ist (vgl. Carvenon S. 924).

Constitution. Das Dihydrocarvon wird durch Erhitzen mit Eisenchlorid in Carvacrol (S. 377) umgewandelt, durch Natrium und Alkohol zu dem zugehörigen secundären Alkohol, Dihydrocarveol, reducirt. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht zuerst ein Menthanondiol $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, welches weiterhin unter Eliminirung eines Kohlenstoffatoms ein Diketon $C_9H_{14}O_2$ liefert. Aus diesen Ergebnissen wie aus den Abbauprodukten des zugehörigen secundären Alkohols, des Dihydrocarveols, (vgl. S. 928) geht mit Bestimmtheit hervor, dass das Dihydrocarvon ein $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenon(2) ist:

CH·CH₃ — H_2C, CO — H_2C, CH_2 — CH·C<(CH₂)(CH₃)	⟶	CH·CH₃ — H_2C, CO — H_2C, CH_2 — CH·C(OH)(CH₃)—CH₂·OH	⟶	CH·CH₃ — H_2C, CO — H_2C, CH_2 — CH·CO·CH₃
Dihydrocarvon		*Menthanon (2)-diol(8.9)*		*1-Methyl-4-Aethanoyl-cyclohexanon (2)*

Das Dihydrocarvon addirt leicht Bromwasserstoff unter Bildung des Hydrobromdihydrocarvons; die Behandlung dieses Körpers mit methylalkoholischer Kalilauge hat unter eigenthümlicher Bromwasserstoffabspaltung zur künstlichen Erzeugung eines bicyclischen (campherartigen) Ketons, des Carons,[2] geführt (vgl. S. 781 u. 782):

---

[1] Wallach u. Kerkhoff, Ann. **275**, 114 (1893). — Baeyer, Ber. **26**, 823 (1893); **27**, 1921 (1894); **28**, 1589 (1895). — Wallach u. Schrader, Ann. **279**, 377 (1894). — Wallach, Ann. **286**, 127, 129 (1895). Ber. **28**, 1955 (1895). — Wallach u. Scharpenack, Ber. **28**, 2704 (1895). — Tiemann u. Semmler, Ber. **28**, 2141 (1895). — Brühl, Ber. **32**, 1225 (1899). — Harries u. Roeder, Ber. **32**, 3357 (1899).

[2] Baeyer, Ber. **27**, 1915 (1894).

CH·CH₃ ... (structural formulas)

$$\text{Hydrobromdihydrocarvon} \longrightarrow \text{Caron}$$

Hydrobromdihydrocarvon — Caron

Durch Brom entsteht Dihydrocarvon-Dibromid, *8.9-Dibrommenthanon(2)* $C_{10}H_{16}OBr_2$, welches in zwei optisch-activen und einer racemischen Form, Schmelzpunkt 69—70° bezw. 96—97°, auftritt.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Dihydrocarvon gegen Säuren: ähnlich wie sich Isopulegon in Pulegon durch Baryt umlagert, tritt auch hier beim Kochen mit Säuren eine Wanderung der doppelten Bindung ein, welche aber in diesem Falle bis in den Kern neben die Carbonylgruppe führt. Es entsteht das **Carvenon**,[1] *Δ^3-p-Menthenon(2)*:

$$\text{Dihydrocarvon} \longrightarrow \text{Carvenon}$$

— ein Keton, welches mehrfach als Umwandlungsprodukt wichtiger Verbindungen der Terpen- und Campher-Reihe erhalten worden ist. So gewinnt man es aus dem Oxydationsprodukt des Terpineols (vgl. S. 931) und aus Campher beim Behandeln mit Schwefelsäure (vgl. S. 781 u. 1009). Bei diesen Reactionen ist es aber nur als secundäres Umlagerungsprodukt des zunächst entstehenden Dihydrocarvons zu betrachten.

Das Carvenon riecht kümmelartig, angenehmer als Dihydrocarvon, und siedet bedeutend höher als dieses — bei 232—233°; es besitzt das spec. Gew. 0·926 bei 19°, $n_D^{19} = 1·48377$. Seinem physikalischen Verhalten zufolge erscheint das Carvenon als Alkohol mit zwei doppelten Bindungen. Es zeigt aber alle Eigenschaften eines $\alpha\beta$-ungesättigten Ketons, indem es ein normales Oxim vom Schmelzpunkt 91° und ein Oxaminooxim, welches bei 167—168° schmilzt (das Semicarbazon schmilzt bei 202°), bildet. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nicht. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol liefert es den S. 904 beschriebenen gesättigten Alkohol, das Carvomenthol oder *p-Menthanol(2)*; dieser Uebergang bietet zugleich die beste Methode zur Gewinnung des letzteren.

Die Constitution des Carvenons ergiebt sich einerseits aus dem eben erwähnten Verhalten bei der Reduction und gegen Hydroxylamin,

[1] Wallach, Ann. **277**, 110 (1893); **286**, 129 (1895). — Baeyer, Ber. **27**, 1915 (1894); **28**, 646 (1895). — Drude, Ber. **30**, 957 (1897). — Kondakow u. Gorbunow, J. pr. [2] **56**, 248 (1897). — Marsh u. Hartridge, Journ. Soc. **73**, 852 (1898). — Tiemann u. Semmler, **31**, 2889 (1898). — Bredt, Cöthener Chem. Ztg. **22**, 443 (1898); Ann. **314**, 369 (1900). — Brühl, Ber. **32**, 1225 (1899). — Klages, Ber. **32**, 1516 (1899). — Klages u. Kraith, Ber. **32**, 2550 (1899).

andererseits aus den Abbauprodukten der Oxydation. Hierbei liefert es zunächst die Dicarbonsäure $C_{10}H_{18}O_5$, dann die Ketonsäure $C_9H_{16}O_3$, und endlich α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$ (TIEMANN und SEMMLER):

CH·CH₃ / H₂C—COOH / H₂C—COOH ← CH·CH₃ / H₂C—COOH / H₂C—CO—CH(CH₃)₂ ← CH·CH₃ / H₂C—COOH / H₂C—COOH / C(OH)—CH(CH₃)₂ ← CH·CH₃ / H₂C—CO / H₂C—CH / C—CH(CH₃)₂

α-Methylglutarsäure — Ketonsäure $C_9H_{16}O_3$, *2,6-Dimethylheptanon (5)-säure (1)* — Dicarbonsäure $C_{10}H_{18}O_5$

Unter geringerem Aufwand an experimentellen Material lässt sich die Constitution des Carvenons an dem Verhalten des Hydroxylaminadditionsprodukts nachweisen (vgl. S. 822 ff.). Da die doppelte Bindung in αβ-Stellung zur Carbonylgruppe sich befindet, können drei Formeln für dieses Keton in Frage kommen, nämlich:

I: CH·CH₃ / H₂C—CO / H₂C—CH / C·CH(CH₃)₂

II: C·CH₃ / HC—CO / H₂C—CH₂ / CH·CH(CH₃)₂

III: C=CH₂ / H₂C—CO / H₂C—CH₂ / CH·CH(CH₃)₂.

Alle können Oxaminooxime bilden, welche sich aber gegenüber Oxydationsmitteln[1] verschieden verhalten müssen:

I: CH·CH₃ / H₂C—C=N·OH / H₂C—CH₂ / C·NH·OH / CH(CH₃)₂ ⟶ CH·CH₃ / H₂C—C=N·OH / H₂C—CH₂ / C·NO / CH(CH₃)₂,

II: CH·CH₃ / OH·HN·HC—C=N·OH / H₂C—CH₂ / CH·CH(CH₃)₂ ⟶ CH·CH₃ / HO·N=C—C=N·OH / H₂C—CH₂ / CH·CH(CH₃)₂,

III: CH·CH₂·NH·OH / H₂C—C=N·OH / H₂C—CH₂ / CH·CH(CH₃)₂ ⟶ CH·CH=N·OH / H₂C—C=N·OH / H₂C—CH₂ / CH·CH(CH₃)₂.

[1] HARRIES, Ber. 31, 2896 (1898).

Formel I liefert einen Körper, der die wahre Nitrosogruppe enthält, also seine Lösungen blau färbt, während II in ein Diketoxim und III in ein Aldoketoxim, welche beide ungefärbt sind, übergehen. Da nun das oben beschriebene Carvenon-Oxaminooxim bei der Oxydation eine sehr intensive blaue Reaction zeigt, kann es nur die Formel I besitzen, und das zugehörige Keton selbst muss ein *Δ^3-p-Menthenon (2)* sein.

Diese Beweise finden ihre Bestätigung im Verhalten des **Carvotanacetons**[1] oder ***Δ^6-p-Menthenons (2)***, welches ebenfalls die doppelte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe besitzt und der Formel II entspricht. Das Carvotanaceton gewann Semmler als wenig einheitliches inactives Produkt, als er das bicyclische Keton Thujon $C_{10}H_{16}O$ (Tanaceton) auf 280° im Rohr erhitzte; es scheint auch in den höher siedenden Antheilen des Thujaöls selbst enthalten zu sein. In optisch-activer, rechtsdrehender Form[2] entsteht es rein durch Reduction von Hydrobromcarvon $C_{10}H_{15}OBr$, dem Additionsprodukt von Bromwasserstoff an d-Carvon (vgl. S. 939), mit Zinkstaub und Methylalkohol.

Das Keton siedet bei 227—228° und besitzt das spec. Gew. 0·9351 bei 19°; das Oxim der optisch-activen Form schmilzt bei 75—77°, das der inactiven bei 92—94°. Carvotanaceton bildet eine Schwefelwasserstoffverbindung, ein Oxaminoxim und addirt wie Carvenon schwer Bromwasserstoff.

Die Constitution geht aus dem Verhalten bei der Reduction — Carvotanaceton liefert mit Natrium und Alkohol Carvomenthol, die active Verbindung mit Zinkstaub und Natronlauge actives Carvomenthon — und gegen Hydroxylamin hervor. Das Oxaminoxim bildet bei der Oxydation ein farbloses Diketoxim (vgl. die Formel S. 925 unten sub. II). Bei der Oxydation mit Permanganat zerfällt das Carvotanaceton in Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure:

C·CH₃ ; HC ; CO ; H₂C ; CH₂ ; CH·CH(CH₃)₂ → OC<CH₃ COOH ; HOOC ; H₂C ; COOH ; CH·CH(CH₃)₂ .

Ein dem Carvotanaceton isomeres Keton $C_{10}H_{16}O$, das Isothujon[3], entsteht aus Thujon beim Kochen mit Schwefelsäure, es gehört nicht mehr der Menthanreihe an und wird im Anschluss an das Thujon behandelt werden (vgl. Thujamenthon S. 901).

$\Delta^{1(7)}$-p-Menthenon (2)[4] wird aus 1-Chlormenthanon (2), dem Zersetzungsprodukt des Bisnitrosocarvomenthons mit alkoholischer Salzsäure (vgl. S. 901), durch Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig erhalten; da die so entstehende Ver-

---

[1] Semmler, Ber. **27**, 895 (1894); **33**, 2454 (1900). — Baeyer, Ber. **27**, 192 (1894). — Wallach, Ber. **28**, 1955 (1895). — Brühl, Ber. **32**, 1225 (1899).

[2] Harries, Ber. **34**, 1924 (1901).

[3] Wallach, Ber. **28**, 1955 (1895). — Semmler, Ber. **33**, 275 (1900).

[4] Baeyer u. Oehler, Ber. **29**, 27 (1896). — Semmler, Ber. **33**, 2454 (1900).

bindung nicht mit Δ^6-Menthenon (2) identisch ist, kommt ihr, falls die Constitution des 1-Chlormenthanons (2) ausser Frage steht, die folgende Formel zu:

```
          CCl·CH₃                                C═CH₂
   H₂C ⁄        ⁀ CO                      H₂C ⁄        ⁀ CO
      |          |        ————————→          |          |          .
   H₂C ⁀        ⁄ CH₂                     H₂C ⁀        ⁄ CH₂
          CH·CH(CH₃)₂                           CH·CH(CH₃)₂
```

Es sind noch verschiedene Ketone $C_{10}H_{16}O$ dargestellt worden, die möglicherweise hierher gehören; da das experimentelle Material noch zu dürftig ist, kann indessen nur auf die Originalmittheilungen[1] verwiesen werden. Dihydroeucarvon vgl. bei Eucarvon S. 978; Isocampher S. 1028.

Ein Keton des Meta-Tetrahydrocymols ist das synthetische *1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexen (6)-on (5)*, ***Δ^6-m-Menthenon (5)*** (vgl. S. 825 und Tab. 70 auf S. 830):

```
          C·CH₃
   HC ⁄⁄       ⁀ CH₂
     |          |                      .
   OC ⁀        ⁄ CH.CH(CH₃)₂
          CH₂
```

Der einzige bisher genauer bekannte Repräsentant der Gruppe der Ortho-Menthane ist das sogenannte **Orthopulegon**, ***$\Delta^{8(9)}$-o-Menthen-on (3)***:

```
          CH·CH₃         CH₃
   H₂C ⁄        ⁀ CH · C<
      |          |         CH₃
   H₂C ⁀        ⁄ CO                ,
          CH₂
```

von WALLACH[2] durch Condensation des Methylcyclohexanons mit Aceton gewonnen.

Da dieses Produkt nicht mit Pulegon oder Isopulegon identisch ist, muss die Condensation mit Aceton in Orthostellung erfolgt sein. Die Stellung der doppelten Bindung ergiebt sich aus dem Verhalten bei der Reduction; sie bleibt dabei unverändert, kann sich daher nicht in $\Delta^{3(8)}$ befinden. Das o-Pulegon verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit und scheint wie das Isopulegon in cis-trans-isomeren Formen aufzutreten.

B. Menthenole.

Den 14 structurisomeren p-Menthenonen entsprechen ebensoviel secundäre Alkohole, von denen jedoch nur zwei genauer bekannt sind, das **Isopulegol** und das **Dihydrocarveol**:

---

[1] WALLACH, Ann. **277**, 151 (1893); **279**, 386 (1894); **313**, 361 (1900). — KONDAKOW u. GORBUNOW, J. pr. [2] **56**, 248 (1897).

[2] WALLACH, Ber. **29**, 2955 (1896). Ann. **300**, 267 (1898).

CH·CH₂ / H₂C, CH₂ / H₂C, CH·OH / CH / C / CH₂ CH₃ — Isopulegol

CH·CH₃ / H₂C, CH·OH / H₂C, CH₂ / CH / C / CH₂ CH₃ — Dihydrocarveol

Während ersteres[1], das $\Delta^{8(9)}$-***p-Menthenol*** *(3)*, nur als Uebergangsprodukt bei der Synthese des Pulegons aus Citronellal Interesse bietet (vgl. S. 759, 920), besitzt letzteres[2], das $\Delta^{8(9)}$-***p-Menthenol (2)***, wegen seiner Beziehungen zum Carvon und Dihydrocarvon und zu den Menthadiënen Wichtigkeit; indessen wurde es in der Natur nicht aufgefunden.

Das Dihydrocarveol entsteht bei der Reduction des Carvons und somit auch des Dihydrocarvons mit Natrium und Alkohol, siedet bei 224—225°, zeigt das spec. Gew. 0·927 bei 20°, besitzt einen angenehmen Geruch und ist optisch activ, je nach der Verbindung, aus welcher es gewonnen wurde. Als ungesättigte Verbindung addirt es Brom und Bromwasserstoff.

Die Constitution des Dihydrocarveols geht aus seiner Entstehung aus $\Delta^{8(9)}$-Menthenon (2) hervor. Indessen ist zu betonen, dass beim Dihydrocarveol zuerst der für das Dihydrocarvon wie für das später beschriebene wichtige Carvon gleich bedeutsame Nachweis erbracht wurde, dass sich in diesen Verbindungen die eine Doppelbindung in $\Delta^{8(9)}$-Stellung befindet. Bei der Oxydation entsteht nämlich ein Trioxyhexahydrocymol, *p-Menthantriol (2.8.9)*, welches weiterhin in einen Ketonalkohol $C_9H_{16}O_2$ übergeht, der durch Behandlung mit Brom und Natronlauge zu einer Säure $C_8H_{14}O_3$ abgebaut werden kann. Letztere wird schliesslich durch Erhitzen mit Brom nach der auf S. 846 geschilderten Methode in eine aromatische Säure, die m-Oxy-p-toluylsäure, übergeführt. Der Abbau des Dihydrocarveols findet seine Erklärung in dem Schema:

CH·CH₃ / H₂C, CH·OH / H₂C, CH₂ / CH / C·OH / OH·CH₂ CH₃ — Trioxyhexahydrocymol → CH·CH₃ / H₂C, CH·OH / H₂C, CH₂ / CH / CO / CH₃ — Ketonalkohol → CH·CH₃ / H₂C, CH·OH / H₂C, CH₂ / CH / COOH — Säure $C_8H_{14}O_3$ → CH₃ / OH / COOH — m-Oxy-p-toluylsäure.

[1] TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **29**, 913 (1896); **30**, 27 (1897). — BARBIER u. LÉSER, Compt. rend. **124**, 1309 (1897). — TIEMANN, Ber. **32**, 825 (1899). — LABBÉ, Bull. [3] **21**, 1023 (1899).

[2] LEUCKART, Ber. **20**, 114 (1887). — BAEYER, Ber. **26**, 821 (1893); **28**, 1589 (1895). — WALLACH, KRUSE u. KERKHOFF, Ann. **275**, 110 (1893). — TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **28**, 2141 (1895). — TSCHUGAEFF, Ber. **33**, 735 (1900).

Mit wasserentziehenden Mitteln liefert das Dihydrocarveol Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ und zwar hauptsächlich Terpinen (vgl. S. 953), nach der Xanthogenester-Methode Limonen (vgl. S. 948).

Während die secundären Alkohole des p-Menthens nicht in der Natur vorkommen, sind die tertiären p-Menthenole zum Theil weit verbreitet.

Die Theorie sieht drei Reihen von tertiären Menthenolen voraus, welche den folgenden drei Systemen angehören:

I: C(OH) — Menthenole (1) (2 bek., 4 möglich)

II: C(OH) — Menthenole (4) [(unbek.) 4 möglich]

III: C(OH) — Menthenole (8) [1 bek. (Terpineol) 4 möglich]

Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das **Terpineol, Δ^1-*p*-*Menthenol*(*8*)** („Terpineol, Schmelzp. 35°, von SCHIMMEL & Co."). Das Terpineol ist wahrscheinlich von DEVILLE entdeckt und danach von vielen Chemikern, wie FLAWITZKY, TILDEN, BOUCHARDAT u. a. m. bearbeitet worden. Aber erst die von WALLACH, TIEMANN und SEMMLER ausgeführten Untersuchungen über die Constitution dieser Verbindung, welche zu den Fundamenten der Terpenchemie gehören, haben, wie bereits im allgemeinen Theil (S. 887) besprochen wurde, die endgültige Formel ergeben:

C·CH_3
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
CH_3·C(OH)·CH_3

Vorkommen, Bildungsweisen[1]. Inactives Terpineol ist im Cajeputöle, die linksdrehende Form im Niaouliöle, die rechtsdrehende im Cardamomenöl und Majoranöl gefunden worden. Durch Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat kann

[1] BOUCHARDAT u. VOIRY, Compt. rend. **104**, 997 (1887). — WALLACH u. KERKHOFF, Ann. **275**, 104 (1893). — BERTRAND, Bull. [3] **9**, 436 (1893). — SEMMLER, Ber. **28**, 2189 (1895). — ERTSCHIKOWSKY, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **28**, 132 (1896). — W. BILTZ, Ber. **32**, 997 (1899). — STEPHAN, J. pr. [2] **58**, 109 (1898); **60**, 244 (1899); **62**, 530 (1900). — GENVRESSE, Compt. rend. **132**, 638 (1901). — GILDEMEISTER u. HOFFMANN, Aetherische Oele, S. 200 (Berlin 1899).

es künstlich dargestellt werden; man erhält dabei ein Gemenge öliger Menthenole $C_{10}H_{18}O$, aus welchem durch Ausfrieren das feste inactive Terpineol abgeschieden wird (vgl. S. 933). Künstlich wird es ferner in optisch activer Form aus Limonenhydrobromid (vgl. S. 944 u. 951) gewonnen. Synthetisch wird die optisch active Modification aus Linalool durch Essigsäureanhydrid oder Ameisensäure (STEPHAN), die inactive ebenso aus Geraniol bereitet; diese Uebergänge sind bereits S. 758—759 ausführlich dargelegt. Zu erwähnen ist ferner seine Bildung aus Campher bezw. Borneol (WAGNER) (vgl. 1009) und Pinen (Terpentinöl) (vgl. S. 989).

Eigenschaften. Das Terpineol riecht nach Maiblumen und Flieder, besonders das flüssige Rohprodukt. Es schmilzt bei 35° und siedet bei 217—218° (760 mm) bezw. 98—99° (10 mm); spec. Gew.: 0·935—0·940 bei 15°, $n_D^{20} = 1·48132$. Diese Zahlen beziehen sich auf die inactive Form; actives Terpineol scheint etwas höher zu schmelzen. Die optischen Verhältnisse sind schwankend, die höchsten beobachteten Ablenkungen sind $[\alpha]_D = +95·15°$ und $-117·5°$.

Chemisches Verhalten[1]. Die inactive und die optisch activen Modificationen des Terpineols verhalten sich in chemischer Beziehung vollständig gleich. Als ungesättigter tertiärer Alkohol wird es charakterisirt durch sein Verhalten gegen Phenylisocyanat, Brom und Nitrosylchlorid. Mit ersterem Reagens bildet es ein Phenylurethan $C_{10}H_{17}·O·CO·NH·C_6H_5$ vom Schmelzp. 113°. Durch Addition von zwei Atomen Brom entsteht das flüssige Dibromid $C_{10}H_{17}Br_2·OH$, welches mit Eisessig-Bromwasserstoff das ölige *1.2.8-Tribrommenthan* liefert:

$$\begin{array}{c} CH_3·CBr \\ H_2C \quad CHBr \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH·C(OH)(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3·CBr \\ H_2C \quad CHBr \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH·CBr(CH_3)_2 \end{array};$$

auf die Umwandlungen dieser Körper durch Natriumalkoholat wird später (S. 943 u. 986) zurückgekommen. Besonders interessant ist das Additionsprodukt von Nitrosylchlorid an Terpineol.

Dieses wird bereitet, indem 15 ccm Terpineol, 15 ccm Eisessig, 11 ccm Aethylnitrit gemischt und zu der stark abgekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 6 ccm Salzsäure in 6 ccm Eisessig tropfenweise zugefügt werden. Das Reactionsprodukt wird mit Eiswasser gefällt und aus Methylalkohol oder Essigäther umkrystallisirt und schmilzt dann bei 112—113°.

Das Terpineol-Nitrosochlorid[2] spaltet leicht Salzsäure ab und bildet das Oxim eines ungesättigten Oxyketons, welches weiterhin beim Kochen mit Säuren zu einem Gemenge von Carvacrol und inactivem Carvon, dem schon mehrfach erwähnten wichtigen Keton $C_{10}H_{14}O$, zerfällt:

---

[1] WALLACH u. KERKHOFF, Ann. **275**, 103 (1893). — WALLACH, Ann. **277**, 113 (1893). — BAEYER, Ber. **26**, 826, 2560 (1893); **27**, 440 (1894). — VERLEY u. BÖLSING, Ber. **34**, 3354 (1901).

[2] WALLACH, Ann. **277**, 120 (1893). — WALLACH u. ARNY, Ann. **291**, 346 (1896).

$CH_3 \cdot C$, H_2C, CH, H_2C, CH_2, $CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ → $CH_3 \cdot CCl$, H_2C, $C:NOH$, H_2C, CH_2, $CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ →

Terpineol — Terpineolnitrosochlorid

$CH_3 \cdot C$, HC, $C:NOH$, H_2C, CH_2, $CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ → $CH_3 \cdot C$, HC, CO, H_2C, CH_2, $CH \cdot C(CH_3)(CH_2)$

Oxim des Oxyketons — Carvon

Das Terpineol ist gegen verdünnte Säuren sehr empfindlich[1]; schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure nimmt es die Elemente des Wassers auf und geht in Terpinhydrat zurück, aus dem es ja auch durch verdünnte Schwefelsäure dargestellt werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, und zwar Terpinen und wenig Dipenten, mit Phosphorsäure oder Oxalsäure aber Terpinolen neben wenig Terpinen und Cineol; es sind dies dieselben Körper, die auch aus Terpinhydrat entstehen und deren Bildung schon S. 910 erörtert wurden. Auch Essigsäureanhydrid und Kaliumbisulfat wirken wasserentziehend und liefern Dipenten.

Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung entsteht als erstes Produkt ein Trioxyhexahydrocymol, das *p-Menthantriol* (1.2.8), dessen weiterer Abbau durch Chromsäure die erwähnte (vgl. S. 887) Constitutionsbestimmung ergeben hat. Dieses Trioxyhexahydrocymol[2] geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Cymol und Carvenon (vgl. S. 924) über, welch' letzteres auf diesem Wege von WALLACH entdeckt wurde:

$CH_3 \cdot C \cdot OH$, H_2C, $CH \cdot OH$, H_2C, CH_2, CH, $C \cdot OH$, H_3C, CH_3 → $CH_3 \cdot CH$, H_2C, CO, H_2C, CH_2, CH, $C \cdot OH$, H_3C, CH_3 → $CH_3 \cdot CH$, H_2C, CO, H_2C, CH_2, CH, C, H_2C, CH_3 → $CH_3 \cdot CH$, H_2C, CO, H_2C, CH, C, CH, H_3C, CH_3.

Trioxyhexahydrocymol — Oxyketon (Zwischenprodukt) — Dihydrocarvon — Carvenon

Als Zwischenprodukt ist jedenfalls Dihydrocarvon anzusehen, welches sich im statu nascendi zu Carvenon umlagert.

Gegenüber dem Terpineol vom Schmelzpunkt 35° treten die beiden

[1] WALLACH u. KERKHOFF, Ann. **275**, 104 (1893). — BAEYER, Ber. **27**, 447 (1894). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **28**, 1781 (1895). — GINSBERG, Chem. Centralbl. **1897 II**, 417.

[2] WALLACH, Ann. **277**, 110 (1893). — TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. **28**, 1783 (1895). — TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **31**, 2889 (1898). — BAEYER u. VILLIGER, Ber. **32**, 3633 (1899).

anderen bekannten tertiären Alkohole, das ***$\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol (1)*** und ***$\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (1)*** an Bedeutung vorläufig erheblich zurück; es ist aber doch sehr interessant, dass es gelungen ist, sie ebenfalls zu isoliren. Beide Alkohole entstehen in geringerer Menge als Terpineol bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Terpinhydrat:

C·CH₃ / H₂C, CH, H₂C, CH₂ / CH·C(OH)(CH₃)₂ — Terpineol (35°) ⟵ CH₃·C·OH / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / CH·C(OH)(CH₃)₂ — Terpin ⟶

CH₃·C·OH / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / C=C(CH₃)₂ — *$\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1)* und CH₃·C·OH / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / CH·C(=CH₂)CH₃ — *$\Delta^{8(9)}$-Menthenol (1)*,

der erstere durch Phosphorsäure oder Oxalsäure, der letztere mit verdünnter Schwefelsäure.

Das ***$\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol (1)***[1] (Menthenol oder Terpenol vom Schmelzpunkt 69—70°) wird leichter in Form seines Acetats aus dem 1.4.8-Tribrommenthan durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bereitet, welches aus Dibrommenthan (Dipentendibromhydrat), dem Umsetzungsprodukt von Terpin mit Bromwasserstoff durch Bromiren gewonnen werden kann; das Acetat wird durch alkoholisches Kali zum Menthenol verseift, welches in Prismen von angenehmem Fliedergeruch krystallisirt. Durch Eisessig-Bromwasserstoff wird das Menthenol wieder in 1.8-Dibrommenthan zurückverwandelt. Diese Uebergänge erklären sich folgendermassen:

CH₃·C·OH / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / CH·C(OH)(CH₃)₂ — Terpin ⟶ CH₃·CBr / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / CH·CBr(CH₃)₂ — *1.8-Dibrommenthan* ⟶ CH₃·CBr / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / CBr / CBr / CH₃ CH₃ — *1.4.8-Tribrommenthan*

↓

CH₃·C·O·CO·CH₃ / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / C = C / CH₃ CH₃ — *Acetat des $\Delta^{4(8)}$-Menthenols* ⟶ CH₃·C·OH / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / C = C / CH₃ CH₃ — *$\Delta^{4(8)}$-Menthenol* ⟶ CH₃·CBr / H₂C, CH₂, H₂C, CH₂ / CH / CBr / CH₃ CH₃ — *1.8-Dibrommenthan*

[1] BAEYER, Ber. 27, 443, 815 (1894). — BAEYER u. BLAU, Ber. 28, 2289 (1895).

Eine weitere Stütze für die Constitutions-Auffassung dieses Menthenols kann in seinem Verhalten gegen Nitrosylchlorid gefunden werden. Es bildet sich dabei ein prächtig blau gefärbtes Menthenol-Nitrosochlorid, dessen Acetat bei 82° schmilzt. Blau gefärbte Nitrosochloride sind charakteristisch für Verbindungen, welche eine bitertiäre Doppelbindung enthalten (THIELE)[1], z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}C\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{NO}{C}-\underset{Cl}{C}\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

weil sich aus solchen wahre Nitrosokörper bilden, während bei tertiär-secundärer Doppelbindung die Nitrosogruppe an das secundäre Kohlenstoffatom unter Bildung von einer ungefärbten Isonitroso-Verbindung (Oxim) tritt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH\cdot CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{Cl}{C}-\underset{NOH}{\overset{}{C}}\cdot CH_3 .$$

Nun ist das $\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1) der einzige Repräsentant unter den tertiären Menthenolen, welcher eine solche bitertiäre Gruppe enthält und zugleich durch Bromwasserstoff in 1.8-Dibrommenthan umgewandelt werden kann. Dem Menthenol vom Schmelzpunkt 69—70° kann deswegen nur die Formel eines $\Delta^{4(8)}$-Menthenols (1) zukommen.

Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht *Menthantriol (1.4.8)* vom Schmelzpunkt 110—111°. Das $\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1) steht in nahen Beziehungen zu dem Terpinolen, einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher in der Natur bisher nicht aufgefunden wurde (vgl. S. 947):

CH₃·C·OH / H₂C CH₂ / H₂C CH₂ / C=C(CH₃)₂ ⟶ CH₃·C / H₂C CH / H₂C CH₂ / C=C(CH₃)₂

Terpinolen

$\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (1)[2] ist ein Bestandtheil des flüssigen Terpineols des Handels, welches durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat gewonnen wird; dieses Handelsprodukt ist für die Parfumerie wichtig, denn das flüssige Terpineol riecht viel stärker als die festen Terpineole nach Flieder. Das $\Delta^{8(9)}$-Menthenol (1) wird aus dem Rohterpineol durch Fractioniren und Ausfrieren isolirt und schmilzt dann bei 32—33°, siedet bei 209° bis 210°; es krystallisirt in langen Nadeln; spec. Gew.: 0·919 bei 20°: n_D^{20}: 1·47470. Mit Carbanil liefert es ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 85°, mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 102° bis 103° schmelzendes Nitrosochlorid. Die Constitution geht aus dem Verhalten bei der Oxydation hervor. Es bildet sich dabei zunächst ein *Menthantriol* (1.8.9) und daraus ein Oxyketon $C_9H_{16}O_2$, welches mit Brom und Natronlauge eine Oxysäure $C_8H_{14}O_3$ liefert, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Paratoluylsäure übergeht:

---

[1] Ber. **27**, 455 (1894).

[2] Bericht von SCHIMMEL & Co., April **1901**, S 78. — STEPHAN u. HELLE, Ber. **35**, 2147 (1902).

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}COOH \leftarrow \ldots$$

Paratoluylsäure ← Säure $C_8H_{14}O_3$ ← Oxyketon ← $\Delta^{8(9)}$-*Menthenol (1)*

Ein ungesättigtes *Menthendiol* ist das **Pinolhydrat** [**Sobrerol,** Δ^6-*p-Menthendiol (2.8)*] und ein oxydartiges, dem Cineol verwandtes Derivat desselben das **Pinol**:

$$C_{10}H_{16}O =$$

Da das Sobrerol und das Pinol aber wichtiger für die Chemie des bicyclischen Kohlenwasserstoffs aus Terpentinöl, des Pinens, sind und WAGNER[1] bei dem Studium der Oxydationsprodukte dieser Verbindungen zur jetzt gültigen Constitutionsformel des Pinens gelangte, so erscheint es zweckmässiger, diese Körper im Anschluss an das Pinen zu behandeln (vgl. S. 986).

Ein ungesättigter Oxyaldehyd[2] ist vielleicht der krystallisirende Bestandtheil des ätherischen Oeles der Buccoblätter, das **Diosphenol,** welcher möglicherweise folgende Constitution besitzt:

;

es wäre der einzige bisher bekannt gewordene Aldehyd der Terpenreihe, welcher in der Natur aufgefunden wurde.

C. Aminomenthene.

Die Basen des p-Menthens bilden sich nach allgemeinen Methoden durch Reduction der Ketoxime oder Erhitzen der Menthenone selbst mit Ammoniumformiat.

[1] WAGNER, Ber. **27**, 1644 (1894).

[2] KONDAKOW u. BACHTSCHIEW, J. pr. [2] **63**, 49 (1901).

So wird aus Dihydrocarvon das Dihydrocarvylamin[1], *2-Amino-$\Delta^{8(9)}$-p-menthen*:

$CH\cdot CH_3$
H_2C $CH\cdot NH_2$
H_2C CH_2 ,
CH
C
CH_2 CH_3

gewonnen — eine ungesättigte Base, welche bei 218—220° siedet und das spec. Gew. 0·889 bei 20° besitzt; $n_D = 1\cdot48294$. Sie existirt in optisch inactiven und activen Modificationen. Zweckmässiger wird sie aus Carvoxim (vgl. S. 939) durch Reduction mit Natrium und Alkohol bereitet. Ihr Benzoylderivat schmilzt bei 181—182°. Von Interesse ist der Zerfall des Chlorhydrats beim Erhitzen; unter Abspaltung von Salmiak entsteht neben Cymol das Terpinen (S. 953):

$$C_{10}H_{19}N\cdot HCl = NH_4Cl + C_{10}H_{16};$$

über einen anderen Zerfall durch salpetrige Säure vgl. S. 943.

3-Amino-$\Delta^{8(9)}$-p-menthen oder Pulegonamin[2]:

$CH\cdot CH_3$
H_2C CH_2
H_2C $CH\cdot NH_2$
$C{=}C(CH_3)_2$

wird durch Reduction des normalen Pulegonoxims vom Schmelzpunkt 118--119° (vgl. S. 919) mit Natrium und Alkohol erhalten; es schmilzt bei 50° und siedet bei 205—210°. Die Bildung dieses Produktes ist eigentlich sonderbar, da nach den bis jetzt geltenden Erfahrungen über Reduction $\alpha\beta$-ungesättigter Ketoxime eine gesättigte Base, das Menthylamin, entstehen sollte (vgl. S. 790).

Auch ein Diaminomenthen ist bekannt, das Dihydrocarvyldiamin[3], *2.6-Diamino-$\Delta^{8(9)}$-p-menthen*:

$CH\cdot CH_3$
$NH_2\cdot HC$ $CH\cdot NH_2$,
H_2C CH_2 CH_2
$CH\cdot C$
CH_3

welches durch Reduction des Oxaminocarvoxims (vgl. S. 942) bereitet wird. Es siedet bei 258—260° unter gewöhnlichem Druck oder bei 122—123° unter 10 mm Druck und tritt in stereomeren Modificationen auf, welche durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate getrennt werden können.

Der Metamenthanreihe gehört das Vestrylamin[4], *$\Delta^{8(9)}$-Amino-m-menthen*:

---

[1] Wallach, Ann. **275**, 119 (1893). Chem. Centralbl. **1898 I**, 573.
[2] Wallach, Ann. **289**, 347 (1896).
[3] Harries u. Mayrhofer, Ber. **32**, 1345 (1899).
[4] Baeyer, Ber. **27**, 3486 (1894); **31**, 1405 (1898).

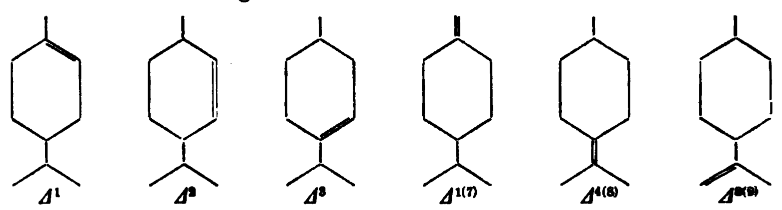
$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH\cdot NH_2 \\ H_2C \quad\quad CH \\ CH_2 \quad\quad C(CH_3)_2 \end{array}$$

an; bezüglich seiner Entstehung und Constitution sei auf S. 972 verwiesen.

D. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, *Menthene.*

Die Vertreter der Gruppe der p-Menthene sind genauer untersucht als die Menthane $C_{10}H_{20}$ (vgl. S. 916).

Von den sechs möglichen Structurisomeren:



sind mit Sicherheit bekannt nur das Δ^1- und Δ^3-*Menthen.* Sie werden aus den secundären Alkoholen Menthol oder Carvomenthol durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat, durch Destillation ihrer Halogenide mit Chinolin oder Anilin oder endlich nach der Xanthogenester-Methode (S. 793) gewonnen:

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH\cdot OH \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array},$$

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH\cdot OH \\ CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad CH \\ C\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}.$$

Δ^1-p-Menthen, **Carvomenthen**[1] siedet bei 175—176° und liefert mit Bromwasserstoff tertiäres Menthylbromid, *1-Brommenthan*, aus dem es durch Chinolin wieder zurückerhalten wird.

Δ^3-p-Menthen, **Menthen**[2] wurde von Walter im Jahre 1839 entdeckt; es ist wahrscheinlich in den bei 160—170° siedenden Antheilen

[1] Baeyer, Ber. **26**, 824 (1893). — Wallach, Ann. **277**, 132 (1893). — Kondakow u. Lutschinin, J. pr. [2] **60**, 273 (1899).

[2] Walter, Ann. **32**, 289 (1839). — Moriya, Journ. Soc. **39**, 79 (1881). — Atkinson u. Yoshida, Journ. Soc. **41**, 53 (1882). — Brühl, Ber. **25**, 142 (1892). — Sieker u. Kremers, Am. chem. Journ. **14**, 291 (1892). — Berkenheim, Ber. **25**, 686

der Kohlenwasserstoffe des Pfefferminzöles enthalten, aber noch nicht mit Sicherheit darin nachgewiesen worden; ferner findet es sich im Thymianöl. Präparativ wird es am besten nach Wagner durch Erhitzen von Menthylchlorid mit Anilin oder nach der Xanthogenester-Methode aus Menthol dargestellt.

Das Menthen ist ein schwach riechendes Oel, welches bei 167—168° siedet und das spec. Gew. 0·8134 bei 20° besitzt. Es ist optisch rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +114{\cdot}77$ bis $+116{\cdot}06°$; zur Charakterisirung des Menthens eignet sich nach Sieker und Kremers die Nitrosochloridverbindung, deren active Form bei 127° ($[\alpha]_D = +242{\cdot}5°$ in Benzol [c = 5]) schmilzt.

Auf das Menthennitrosochlorid wurde schon hingewiesen, als seine Umwandlung in das Δ^4-Menthenon (3) (vgl. S. 918) besprochen wurde.

Ueber die Oxydation des Δ^3-Menthens ist von Wagner[1] eine eingehende Untersuchung angestellt worden, deren Methode und Ergebnisse als grundlegend für die Chemie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gelten können. Danach bildet sich bei der Einwirkung von einprocentiger Kaliumpermanganatlösung auf Menthen zunächst ein Glykol $C_{10}H_{18}(OH_2)$, das Menthandiol (3.4) (vgl. S. 912), dann ein Ketonalkohol $C_{10}H_{17}O(OH)$, welche weiter in die gleichen Produkte übergehen, die auch bei der Oxydation des Menthons erhalten wurden, nämlich Oxymenthylsäure und β-Methyladipinsäure:

CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH / C·CH(CH$_3$)$_2$
Δ^3-Menthen
⟶
CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CH·OH / C(OH)·CH(CH$_3$)$_2$
Menthandiol (3.4)
⟶
CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C CO / C(OH)·CH(CH$_3$)$_2$
Menthanon(3)-ol(4)
⟶
CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C COOH / CO·CH(CH$_3$)$_2$
Oxymenthylsäure
⟶
CH·CH$_3$ / H$_2$C CH$_2$ / H$_2$C COOH / COOH
β-Methyladipinsäure.

Zu erwähnen ist, dass bei Anwendung der Hofmann'schen Methode der erschöpfenden Methylirung auf d- und l-Menthylamin nach Wallach[2] ebenfalls Menthene erhalten werden; hierbei entsteht aber aus l-Menthylamin ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher kein Nitrosochlorid lieferte, bei 170—171° siedet, D^{18}:0·811 und

(1892). — Andres u. Andreef, Ber. **25**, 609 (1892). — Wagner, Ber. **27**, 1636 (1894). — Urban u. Kremers, Am. chem. Journ. **16**, 395 (1894). — Richtmann u. Kremers, Am. chem. Journ. **18**, 762 (1896). — Slawinsky, Chem. Centralbl. **1897 I**, 1058. — Labbé, Bull. [3] **19**, 1010 (1898). — Tschugaeff, Ber. **32**, 3334 (1899). — Konowalow, Chem. Centralbl. **1900 I**, 1101. — Zelinsky u. Zelikow, Ber. **34**, 3253 (1901).

[1] Wagner, Ber. **27**, 1639 (1894).
[2] Wallach, Ann. **300**, 278 (1898).

$[\alpha_D] = +89 \cdot 3^0$ besitzt, während sich aus d-Menthylamin das bekannte Δ^3-Menthen bildet. Vielleicht liegt in dem neuen Kohlenwasserstoff Δ^2-Menthen vor.

Menthene der meta-Reihe, von denen eine grosse Zahl möglich ist, sind in zwei auf synthetischem Wege gewonnenen Vertretern bisher bekannt geworden. Die Lage der doppelten Bindungen ist bei beiden noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Knoevenagel[1] hat durch Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid aus synthetischem *m-Menthanol (5)* (vgl. S. 913) ein ***m-Menthen*** vom Siedepunkt 169—170° erhalten, dem eine der folgenden beiden Formeln zukommt:

CH·CH₃ / H₂C, CH₂ / OH·HC, CH·CH(CH₃)₂ / CH₂ → CH·CH₃ / H₂C, CH₂ / HC=, CH·CH(CH₃)₂ / CH oder CH·CH₃ / HC=, CH₂ / HC, CH·CH(CH₃)₂ / CH₂.

v. Braun[2] gelangte zu einem Isomeren, als er Bromisobuttersäureester bei Gegenwart von Zink auf Methylcyclohexanon einwirken liess (vgl. S. 793):

$$CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \,/\, CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 + (CH_3)_2CBr\cdot CO_2\cdot R + Zn = CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C{<}^{O\cdot ZnBr}_{C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot R} \,/\, CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$$

$$\to CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C{<}^{OH}_{C(CH_3)_2CO_2H} \,/\, CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \longrightarrow CH_3\cdot CH-CH_2-C\cdot CH(CH_3)_2 \,/\, CH_2-CH_2-CH$$

oder

$$CH_3\cdot CH-CH{=}C\cdot CH(CH_3)_2 \,/\, CH_2-CH_2-CH_2 .$$

III. Zweifach ungesättigte Abkömmlinge der Menthane.

A. *Menthadiënone* $C_{10}H_{14}O$.

Von den zahlreichen isomeren p-Menthadiënonen, welche die Theorie voraussieht, ist nur ein Repräsentant genau bekannt; es ist dies das **Carvon**[3], $\Delta^{6\cdot 8(9)}$***p-Menthadiënon (2)***, ebenso interessant hinsichtlich seiner Beziehungen zu den wichtigsten Gliedern der Terpenreihe, seiner chemischen Reactionsfähigkeit wie seiner weiten Verbreitung im Pflanzenreiche. Es wurde im Jahre 1853 von Völckel aus Kümmelöl, welches durch Destillation des Samens von Carum Carvi mit Wasserdampf bereitet wird, abgeschieden. Varrentrapp fand die charakteristische Verbindung des Carvons mit Schwefelwasserstoff, die sich zur Iso-

---

[1] Ann. **297**, 173 (1897). [2] Ann. **314**, 173 (1900).

[3] Völckel, Ann. **85**, 246 (1853). — Varrentrapp, Handwörterb. d. Chemie **4**, 686 (Braunschweig 1849). — Arndt, Ber. **1**, 204 (1868). — Kekulé u. Fleischer, Ber. **6**, 1087 (1873). — R. Schiff, Ber. **19**, 562 (1886). — Stohmann, Rodatz u. Herzberg, J. pr. [2] **34**, 322 (1886). — Eykman, Rec. trav. Chim. **14**, 188 (1895). — Brühl, Ber. **32**, 1224 (1899).

lirung dieses Ketons trefflich eignet, von KEKULÉ und FLEISCHER wurde der Zusammenhang mit dem Carvacrol bewiesen. Das Verdienst von H. GOLDSCHMIDT und ZÜRRER[1] ist es, die Ketonnatur des Carvons und seine Beziehungen zum Limonen (vgl. S. 949) erkannt zu haben.

Als rechtsdrehende Form wird das Carvon neben dem Kohlenwasserstoff Carven (d-Limonen) aus Kümmelöl und Dillöl durch Herausfractioniren gewonnen; die linksdrehende Modification findet sich im Krauseminzöl[2] und Kuromojiöl[3], muss aber über die Schwefelwasserstoffverbindung gereinigt werden.

Synthetisch wurde das Carvon auf verschiedenen Wegen erhalten, die später näher besprochen werden sollen.

Eigenschaften. Rechts- und Links-Carvon haben eine Drehung[4] von ca. ± 62°; das spec. Gewicht beträgt 0·9616 bei 19°. Der Siedepunkt liegt bei 228° unter gewöhnlichen, bei 97—98° unter 9 mm Druck. Der Geruch ist äusserst charakteristisch kümmelartig, so dass dieser allein schon zum Nachweis benutzt werden kann.

Als ungesättigte Verbindung addirt Carvon leicht Halogenwasserstoff[5]; das Carvonhydrobromid $C_{10}H_{14}O.HBr$ schmilzt bei 32°. Durch Bromirung dieses Hydrobromids entstehen successive Tribrom-, Tetrabrom- und Pentabrom-Produkte[6]. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff wird aus dem Carvonhydrobromid ein dem Carvon isomeres Keton $C_{10}H_{14}O$, das Eucarvon[7], gewonnen, welches im Anschluss an die bicyclischen Ketone behandelt werden wird (S. 973). Bei der Reduction des Hydrobromcarvons mit Zinkstaub[8] bildet sich Δ^6-Menthenon (2) $C_{10}H_{16}O$ (Carvotanaceton) (vgl. S. 926). Carvon liefert mit Bisulfit keine Doppelverbindung, sondern ein Hydrosulfonsäurederivat[9] (vgl. S. 880).

Ausführlich ist das Verhalten von Carvon gegen Hydroxylamin untersucht worden. Es bildet mit einem Molekül Hydroxylamin ein normales Oxim, das schön krystallisirende, mit Wasserdampf flüchtige **Carvoxim**[10] $C_{10}H_{14}$:NOH, welches für die Chemie der Carvonderivate sehr wichtig geworden ist. Die optisch-activen Formen schmelzen bei 72°, die inactive Modification bei 93°.

Darstellung des Carvoxims[11]: 100 g reines Carvon werden mit einer Auflösung von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Methylalkohol vermischt und bei

[1] H. GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. **18**, 1732 (1885).
[2] FLÜCKIGER, Ber. **9**, 468 (1876). [3] KVASNICK, Ber. **24**, 81 (1891).
[4] BEYER, Ber. **16**, 1387 (1883). — HARRIES, Ber. **34**, 1928 (1901).
[5] VARRENTRAPP, l. c. — H. GOLDSCHMIDT u. KISSER, Ber. **20**, 487, 2071 (1887). — BAEYER, Ber. **27**, 811 (1894). — WALLACH, Ann. **305**, 235 Anm. (1899).
[6] WALLACH, Ann. **286**, 119 (1895).
[7] BAEYER, Ber. **27**, 811 (1894); **29**, 3 (1896).
[8] HARRIES, Ber. **34**, 1924 (1901). [9] LABBÉ, Bull. [3] **23**, 280 (1900).
[10] TILDEN u. SHENSTONE, Jb. **1877**, 429. — H. GOLDSCHMIDT, Ber. **17**, 1578 (1884). — WALLACH, Ann. **245**, 256 (1888); **270**, 171 (1892). — WALLACH, KRUSE u. KERKHOFF, Ann. **275**, 118 (1893). — H. GOLDSCHMIDT u. COOPER, Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 711 (1898).
[11] HARRIES, unveröffentlichte Mittheilung.

Zimmertemperatur 3—4 Tage sich selbst überlassen. Darnach wird das Reactionsgemisch in das doppelte Volum kalten Wassers gegossen, wobei sich das Oxim sofort schön krystallinisch abscheidet. Ausbeute ca 98—99 % der Theorie. Nach diesem Verfahren schliesst man die Bildung von Hydroxylamin-Additionsproducten vollständig aus.

Bei Einwirkung von zwei Molekülen freiem Hydroxylamin wird das **Oxaminocarvoxim**[1] $HO \cdot NH \cdot C_{10}H_{15}:N \cdot OH$, Schmelzpunkt 60°, erhalten, welches durch Luftsauerstoff zu einem farblosen Dioxim $HO \cdot N:C_{10}H_{14}:N \cdot OH$ vom Schmelzpunkt 194° oxydirt wird.

Auch Semicarbazone und Phenylhydrazone[2] sind gut charakterisirt. Das Semicarbazon des inactiven Carvons schmilzt etwas niedriger als die activen Verbindungen.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Carvon in alkoholischem Ammoniak krystallisirt das Schwefelwasserstoffcarvon[3] $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$ in langen Nadeln aus, die aus Eisessig umkrystallisirt werden können. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird diese Verbindung unter Rückbildung von Carvon zerlegt.

Der Beweis für die Constitution des Carvons lässt sich nach dem jetzt vorliegenden experimentellen Material sehr einfach gestalten. Durch den leichten Uebergang des Carvons in Carvacrol (vgl. S. 377) ist das Kohlenstoffskelett und die Stellung der Carbonylgruppe festgelegt[4]:

```
        C
        |
        C
      /   \
     C     CO
     |     |     .
     C     C
      \   /
        C
        |
        C
      /   \
     C     C
```

Es bleibt nur übrig, die Lage der beiden doppelten Bindungen zu ermitteln. Das Carvon verhält sich nun bei der Reduction genau wie ein $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton, indem es mit milden Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und alkoholische Natronlauge, unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in Dihydrocarvon[5], mit stärkeren, wie Natrium und Alkohol,

[1] Wallach u. Schrader, Ann. **279**, 368 (1894). — Harries u. Mayrhofer, Ber. **32**, 1345 (1899).

[2] H. Goldschmidt, Ber. **17**, 1578 (1884). — Baeyer, Ber. **27**, 811, 1923 (1894); **28**, 640 (1895).

[3] Varrentrap, l. c. — Beyer, Arch. f. Pharm. **221**, 285 (1883). — Schimmel & Co., Bericht vom April 1898, S. 29. — Claus u. Fahrion, J. pr. [2] **39**, 365 (1889). — Harries u. Stirm, Ber. **34**, 1924 (1901).

[4] Vgl. auch Klages u. Kraith, Ber. **32**, 2550 (1899).

[5] Wallach u. Schrader, Ann. **279**, 377 (1894). — Wallach, Löhr u. Lipczinski, Ann. **305**, 223 (1899). — Harries u. Kaiser, Ber. **32**, 1323 (1899).

unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in Dihydrocarveol[1] übergeführt wird. Da die Constitution dieser beiden Verbindungen, wie S. 923 u. 928 eingehend dargelegt wurde, völlig klargestellt ist:

CH·CH_3 / H_2C, CO / H_2C, CH_2 / CH / CH / H_2C, CH_3 und CH·CH_3 / H_2C, CH·OH / H_2C, CH_2 / CH / C / H_2C, CH_3 ,

so liegt eine Doppelbindung auch im Carvon in $\Delta^{8(9)}$, während die andere in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe stehen muss. Es bleiben daher nur noch folgende drei Möglichkeiten übrig:

I. C·CH_3 / HC, CO / H_2C, CH_2 / CH / C / H_2C, CH_3

II. C=CH_2 / H_2C, CO / H_2C, CH_2 / CH / C / H_2C, CH_3

III. CH·CH_3 / H_2C, CO / H_2C, CH / C / C / H_2C, CH_3 .

Für Formel I, welche von Wagner, Tiemann und Semmler aufgestellt ist, entscheidet die Ueberführbarkeit des Carvons durch Reduction seines Hydrobromids in Carvotanaceton[2], dessen Constitution als Δ^6-Menthenon(2) S. 926 bewiesen wurde:

C·CH_3 / HC, CO / H_2C, CH_2 / CH / CBr / CH_3, CH_3
Carvonhydrobromid

⟶

C·CH_3 / HC, CO / H_2C, CH_2 / CH / CH / CH_3, CH_3 .
Δ^6-*Menthenon* (2)

Die Umwandlung des Terpineol-Nitrosochlorids in Carvoxim (vgl. S. 931), welche früher als Beweis für die Constitution des Carvons häufig angeführt wurde, lässt noch die Frage offen, ob die eine doppelte Bindung in Δ^6 (Formel I) oder $\Delta^{1(7)}$ (Formel II) gelagert ist:

---

[1] Leuckart, Ber. **20**, 114 (1887). — Baeyer, Ber. **26**, 821 (1893). — Wallach, Kruse u. Kerkhoff, Ann. **275**, 110 (1893). — Tiemann u. Semmler, Ber. **28**, 2141 (1895).

[2] Harries, Ber. **34**, 1024 (1901).

Die Formel I findet ferner ihre Bestätigung bei der Oxydation. Best und Wallach fanden[1], dass aus Carvon mit Permanganat Oxyterpenylsäure entsteht, welche zur Terpenylsäure reducirbar ist:

Terpenylsäure Oxyterpenylsäure Carvon Diketon $C_{10}H_{14}O_2$

Als ein Zwischenglied dieser Oxydation kann man das Diketon $C_{10}H_{14}O_2$ [$\Delta^{8(9)}$-*p-Menthendion* (*2.6*)] betrachten, welches sich bei der Autoxydation[2] des Carvons in Gegenwart von Baryt bildet.

Die Constitution dieses Diketons geht daraus hervor, dass das Oxydationsprodukt $HO \cdot N : C_{10}H_{14} : N \cdot OH$ des Oxaminocarvoxims beim Behandeln mit Schwefelsäure ein Diketon $C_{10}H_{14}O_2$ ergiebt, welches mit dem durch Autoxydation gewonnenen Diketon identisch ist:

Oxaminocarvoxim Dioxim $\Delta^{8(9)}$-*p-Menthendion*(*2.6*)

Der bei den Terpenkörpern häufig beobachtete Vorgang der Sauerstoffabsorption, den man „Autoxydation“ nennt, findet nähere Besprechung beim Uebergang des Pinens in Pinolhydrat (vgl. S. 985—986).

Umwandlungen des Carvons und Beziehungen zu anderen Gliedern der Terpenreihe. Auf die leichte Isomerisirbarkeit des Carvons zu Carvacrol wurde schon mehrfach hingewiesen, sie wird zweckmässig nach Reychler[3]

[1] Best, Ber. **27**, 1218 (1894). — Wallach, Ber. **27**, 1495 (1894).
[2] Harries, Ber. **34**, 2105 (1901).
[3] Reychler, Bull. [3] **7**, 31 (1892).

durch Erhitzen des Hydrochlorcarvons mit wenig Zinkchlorid und Eisessig ausgeführt. Ein ähnlicher Vorgang spielt sich ab, wenn Carvoxim mit alkoholischer Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge auf 230—240° erhitzt wird; hierbei entsteht nach WALLACH[1] Carvacrylamin:

C·CH₃ / HC / C:NOH / H₂C / CH₂ / CH·C<(CH₂)(CH₃) ⟶ C·CH₃ / HC / C·NH₂ / HC / CH / C—CH(CH₃)₂.

Merkwürdig ist die von WALLACH ebenfalls beobachtete Umwandlung des Carvoxims in p-Amidothymol mit concentrirter Schwefelsäure; hier kann man indessen annehmen, dass Carvoxim zuerst in Cymylhydroxylamin übergeht und dieses dann im Sinne der in der aromatischen Reihe genau studirten Vorgänge (vgl. S. 244—245, 392) sich in Paramidothymol umlagert:

C·CH₃ / HC / C:NOH / H₂C / CH₂ / CH·C<(CH₂)(CH₃) ⟶ C·CH₃ / HC / C·NH·OH / HC / CH / C·CH(CH₃)₂ ⟶ C·CH₃ / HC / C·NH₂ / HO·C / CH / C·CH(CH₃)₂.

Carvon gehört zu den synthetisch zugänglichen Körpern, da der olifinische Terpenalkohol Geraniol in Terpineol und letzteres über die Nitrosochloridverbindung, wie bereits S. 931 gezeigt wurde, in Carvon umgewandelt werden kann.

Bei dieser Gelegenheit möge darauf hingewiesen werden, dass das Terpineol sich noch auf einem anderen, von WALLACH[2] ersonnenen Wege in Carvon überführen lässt.

Terpineol liefert successive mit Brom und Bromwasserstoff behandelt *1.2.8-Tribrommenthan* (vgl. S. 930), aus welchem man beim Erwärmen mit Natriummethylat den Methyläther des dem Carvon entsprechenden secundären Alkohols gewinnt (vgl. S. 945); dieser wird mit Chromsäure zu Carvon oxydirt:

Terpineol		*1.2.8-Tribrommenthan*		Carveolmethyläther		Carvon
CH₃·C / H₂C / CH / H₂C / CH₂ / CH / C·OH / CH₃ CH₃	→	CH₃·CBr / H₂C / CHBr / H₂C / CH₂ / CH / CBr / CH₃ CH₃	→	CH₃·C / HC / CH·OCH₃ / H₂C / CH₂ / CH / C / CH₂ CH₃	→	CH₃·C / HC / CO / H₂C / CH₂ / CH / C / CH₂ CH₃

Es gelingt auch, Carvon in Terpineol zurückzuverwandeln. Carvoxim liefert bei der Reduction das S. 935 besprochene Dihydrocarvylamin, welches mit salpetriger Säure[3] zum Theil in ein Menthadiën $C_{10}H_{16}$ — das Dipenten zerfällt. Letzteres ist

[1] WALLACH, u. SCHRADER, Ann. **279**, 369 (1894).
[2] WALLACH, Ann. **281**, 140 (1894).
[3] WALLACH, Ann. **275**, 129 (1893).

eines der wichtigsten, natürlich vorkommenden Terpene und ist als der dem Carvon zugehörige inactive Kohlenwasserstoff zu betrachten, dessen optisch active Modifikation das Limonen ist. Bei folgeweiser Behandlung dieses Dipentens bezw. Limonens mit Bromwasserstoff und Silberoxyd[1] entsteht Terpineol:

Carvoxim → Dihydrocarvylamin → Dipenten →

Dipentenmonobromhydrat → Terpineol

Von Interesse sind ferner die Hydrohalogenadditionsverbindungen des Carvoxims. Carvoxim bildet halogenwasserstoffsaure Salze, die sich in Additionsprodukte umlagern[2]:

Carvoxim + HBr = Hydrobromcarvoxim;

dieselben Körper sind noch auf anderen Wegen erhalten worden. Durch alkoholisches Kali wird aus dem Hydrobromcarvoxim Bromwasserstoff abgespalten und ein dem Carvoxim isomeres Oxim, das sogenannte Isocarvoxim[3] $C_{10}H_{14}$:N·OH bereitet, aus dem sich aber mit Schwefelsäure nicht das zugehörige Keton, sondern nur Carvacrol gewinnen lässt, jedenfalls, weil bei der Abspaltung der Bromwasserstoffsäure Wanderung der einen doppelten Bindung aus der Seitenkette in den Kern erfolgt.

Hydrochlorcarvoxim ist wichtig, weil es den Zusammenhang des Carvons mit dem bicyclischen Terpen des Terpentinöls, dem Pinen, darlegt. Das Pinennitrosochlorid[4] geht nämlich beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim über (vgl. S. 989):

---

[1] Semmler, Ber. **28**, 2189 (1895)

[2] H. Goldschmidt u. Zürrer, Ber. **18**, 1730 (1885). — H. Goldschmidt u. Kisser, Ber. **20**, 488 (1887). — Wallach, Ann. **270**, 178 (1892). — Baeyer, Ber. **29**, 3 (1896).

[3] H. Goldschmidt u. Kisser, Ber. **20**, 2071 (1887). — Baeyer, loc. cit.

[4] Baeyer, loc. cit.

```
              Cl·C·CH₃                                   C·CH₃
HO·N:C               CH              HO·N:C                     CH
          CH₂                                     CH₃
       CH₃·C                 ——→                CH₃·CCl                .
  H₂C              CH₂                  H₂C                   CH₂
            CH                                      CH
```

Pinennitrosochlorid — Hydrochlorcarvoxim

B. *Menthadiënole* $C_{10}H_{16}O$.

Limonenol[1], **Carveol**, $\Delta^{6.8(9)}$-**p-Menthadiënol (2)** entsteht bei Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Limonen (vgl. S. 948 ff.):

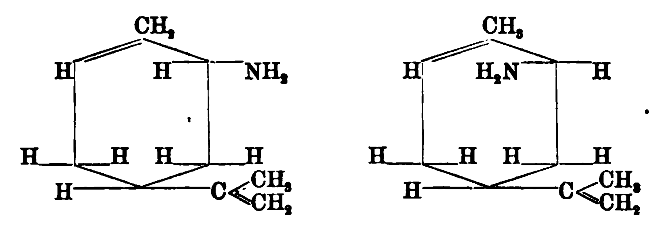
```
        C·CH₃                          C·CH₃
   HC         CH₂                 HC         CH·OH
                       ——→                               ;
   H₂C        CH₂                 H₂C        CH₂
        CH                             CH
        |                              |
        C                              C
     CH₂  CH₃                       CH₂  CH₃
```

es ist ein Oel von angenehmen Geruch, welches bei 135° unter 15 mm Druck siedet, das spec. Gew. 0·9669 bei 18° besitzt und rechtsdrehend ist; $n_D = 1·497$. Bei der Oxydation geht es in Carvon über.

Der Methyläther des Carveols ist schon weit länger bekannt; über seine Darstellung ist S. 943 berichtet worden (vgl. ferner S. 952).

C. *Aminomenthadiëne* $C_{10}H_{15}·NH_2$.

Durch Reduction des d- und l-Carvoxims mit Natriumamalgam und Essigsäure entstehen je zwei optische active cis-trans-isomere **Carvylamine**[2], ***$\Delta^{6.8(9)}$-2-Amino-p-menthadiëne***, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate trennen lassen:



Durch Combination beider Paare der optischen Antipoden wurden die racemischen cis-trans-Modificationen bereitet. Sämmtliche sechs Formen,

---

[1] Genvresse, Compt. rend. **132**, 414 (1901).

[2] H. Goldschmidt u. Kisser, Ber. **20**, 486 (1887). — H. Goldschmidt u. Weiss, Ber. **26**, 2084 (1893). — H. Goldschmidt u. Fischer, Ber. **30**, 2069 (1897).

welche die Theorie voraussieht, sind als Benzoylverbindungen isolirt und charakterisirt worden.

Die Schmelzpunkte der Benzoylkörper der aus dem leichtlöslichen Nitrat erhaltenen α-Form liegen für die d- und l-Modification bei 169°, für die racemische bei 141°, diejenigen der aus dem schwerlöslichen Nitrat gewonnenen β-Form für die d- und l-Modificaton bei 103°, für die racemische bei 140°.

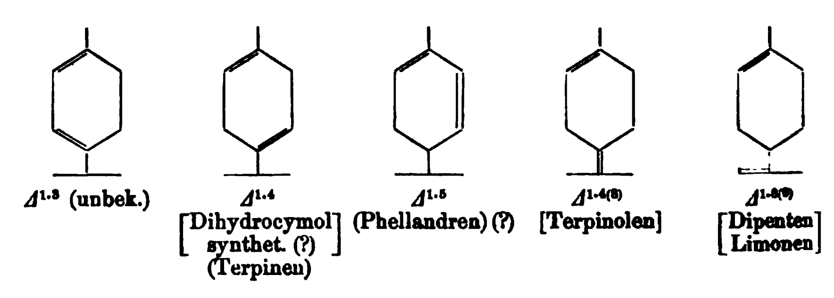
D. *Zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe* $C_{10}H_{16}$, *Menthadiëne.*

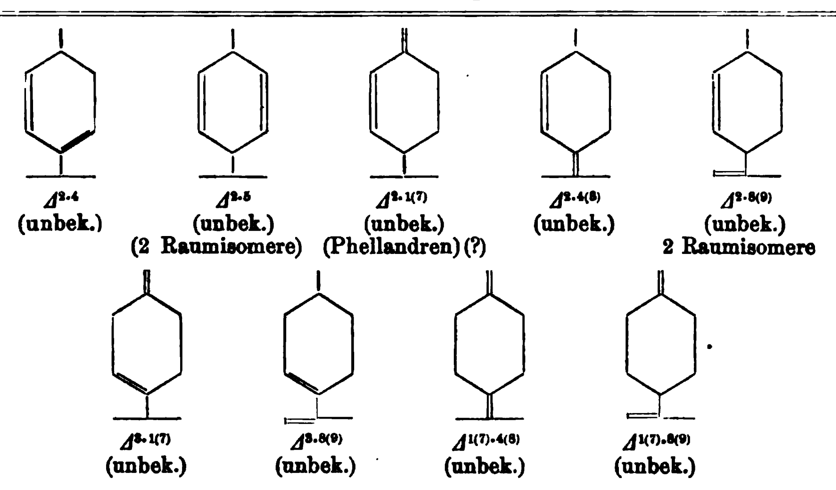
Mit dieser Gruppe gelangen wir zu den wahren Terpenen und damit zu der zwar interessantesten, aber auch noch am wenig aufgeklärtesten Abtheilung dieses Kapitels. Vergegenwärtigt man sich einerseits die grosse Zahl der Isomerien, welche die Theorie allein beim Para-Menthadiën voraussieht und andererseits die Schwierigkeiten, mit denen die chemische Behandlung in Folge der Zersetzlichkeit dieser Verbindungen zu kämpfen hat, so wird man verstehen, dass nur für wenige Vertreter dieser Gruppe, trotzdem sie schon seit vielen Jahrzehnten bearbeitet wurde, bisher einwandsfreie Constitutionsformeln ermittelt werden konnten.

Als hierher gehörende Kohlenwasserstoffe der Para-Reihe wurden bis jetzt in vegetabilischen Oelen aufgefunden: d- und l-Limonen und ihr racemisches Produkt Dipenten, ferner Terpinen und Phellandren; synthetisch sind bereitet worden Dihydro-p-cymol aus Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureester (vgl. S. 744) und Terpinolen. Als vollständig aufgeklärt können Limonen, Dipenten und Terpinolen gelten. Dagegen ist die Constitution des Terpinens noch ziemlich unsicher; bezüglich des Phellandrens kann man sogar noch im Zweifel sein, ob es überhaupt dieser Gruppe und nicht besser den bicyclischen Verbindungen zuzuzählen ist.

Repräsentanten der Meta-Menthadiënreihe sind das natürliche active Sylvestren und das künstliche inactive Carvestren, welche zu einander in demselben Verhältniss zu stehen scheinen wie Limonen und Dipenten.

Die Formeln der 14 isomeren *p-Menthadiëne* sind folgende:





Auf Grund dieser Entwickelung ist dem System nach als erster Kohlenwasserstoff zu behandeln

das ***$\Delta^{1.4}$-p-Menthadiën,***[1] **Dihydro-p-cymol,** dessen Synthese S. 744 und dessen Eigenschaften S. 800 und in Tabelle 67 auf S. 801 geschildert wurden (vgl. ferner S. 877—878); vielleicht besteht das synthetische Terpen aber aus einem Gemisch von $\Delta^{1.4}$-, $\Delta^{1.5}$- und $\Delta^{2.4}$-Menthadiën.

$\Delta^{1.4(8)}$-p-Menthadiën ist das **Terpinolen,** dessen Constitution[2] aus seinen Bildungsweisen hervorgeht. Erstens entsteht es durch kurzes Kochen von Terpineol[3], *Δ^1-Menthenol (8),* mit Oxalsäurelösung:

$$C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{16} + H_2O\,,$$

zweitens durch Zerfall des Acetats des *$\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1)* (vgl. S. 932) bei der Destillation mit Chinolin:

$$C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 = C_{10}H_{16} + CH_3\cdot COOH\,.$$

Die Wasserabspaltung aus Terpineol lässt für die Constitution des Terpinolens noch zwei Möglichkeiten offen, da sie in zweierlei Weise stattfinden kann:

		I		II
$CH_3\cdot C$		$CH_3\cdot C$		$CH_3\cdot C$
H_2C ⁄⁄ CH		H_2C ⁄⁄ CH		H_2C ⁄⁄ CH
H_2C CH_2	⟶	H_2C CH_2	und	H_2C CH_2 .
CH		CH		C
∣		∣		∥
$C\cdot OH$		C		C
CH_3 CH_3		CH_2 CH_3		CH_3 CH_3

[1] Baeyer, Ber. **26**, 232 (1893); **27**, 453 (1894).
[2] Baeyer, Ber. **27**, 442 (1894).
[3] Wallach, Ann. **227**, 283 (1885); **230**, 262 (1885); **239**, 23 (1887); **291**, 361 (1896). — Wallach u. Kerkhoff, Ann. **275**, 106 (1893).

Diese Frage wird aber eindeutig zu Gunsten der Formel II durch die Bildung des Terpinolens aus *$\Delta^{4(8)}$-Menthenol (1)-Acetat* entschieden:

$CH_3\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$
H_2C CH_2
H_2C CH_2
C
‖
C
CH_3 CH_3

⟶

$CH_3\cdot C$
H_2C CH
H_2C CH_2 .
C
‖
C
CH_3 CH_3

Das Terpinolen siedet bei 183—185° unter gewöhnlichem, bei 75° unter 14 mm Druck und ist ein optisch inactiver Kohlenwasserstoff, dessen genaue physikalische Constanten wegen seiner grossen Veränderlichkeit nicht bestimmt werden konnten.

Durch Säuren wird das Terpinolen zu Terpinen, vgl. S. 953, isomerisirt. Durch Salzsäure und Bromwasserstoff wird 1.8-Dichlor- bezw. Dibrommenthan (Dipentendichlorhydrat) gebildet. Das Terpinolendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ schmilzt bei 69—70°. Terpinolentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ (charakteristisch) krystallisirt in schönen Tafeln vom Schmelzpunkt 116°.

In naher Beziehung zu dem Terpinolen steht das **d- und l-Limonen** sowie deren Racemkörper, das **Dipenten**, welche wegen ihres ausserordentlich häufigen Auftretens in pflanzlichen Oelen von jeher das besondere Interesse der Chemiker erregt haben.

Ihre Constitution ist zwar noch nicht exact bewiesen; doch erscheint die von Wagner[1] vorgeschlagene, jetzt allgemein angenommene Formel eines ***$\Delta^{1.8(9)}$-p-Menthadiën*** wohlbegründet:

$C\cdot CH_3$
H_2C CH
H_2C CH_2 .
CH
C
CH_2 CH_3

Diese Formel lässt sich aus dem schon ausführlich erörterten Zusammenhang mit Terpin (vgl. S. 906ff.) ableiten. Limonen und Dipenten liefern bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure dasselbe Dibrommenthan wie Terpin:

$CH_3\cdot C\cdot OH$
H_2C CH_2
H_2C CH_2
$CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$

⟶

$CH_3\cdot CBr$
H_2C CH_2
H_2C CH_2 .
$CH\cdot CBr(CH_3)_2$

Da nun die Limonene optisch active Verbindungen sind, deren racemische Modification das Dipenten darstellt, so sollte ihre Formel ein asymme-

[1] Ber. 27, 1653, 2270 (1894).

trisches Kohlenstoffatom enthalten; von den vier Menthadiën-Formeln $[\Delta^{1(7).4(8)}, \Delta^{1(7).8(9)}, \Delta^{1.4(8)}, \Delta^{1.8(9)}]$, welche der Bildung von 1.8-Dibrommenthan Rechnung tragen, erfüllt aber nur e i n e — eben diejenige des $\Delta^{1.8(9)}$-Menthadiëns — diese Bedingung.

Mit dieser Formel steht auch der von H. Goldschmidt u. Zürrer erkannte Uebergang des Limonens in Carvoxim[1] (vgl. S. 939) über das Nitrosochlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in bestem Einklang:

$CH_3 \cdot CCl$ / H_2C / $C{=}NOH$ / H_2C / CH_2 / CH / C / CH_2 CH_3 ⟶ $CH_3 \cdot C$ / HC / $C{=}NOH$ / H_2C / CH_2 / CH / C / CH_2 CH_3 .

Limonennitrosochlorid — Carvoxim

G e s c h i c h t l i c h e s. Limonen und Dipenten sind schon seit langer Zeit bekannt; Deville hatte bereits das Dipentenhydrochlorid in Händen. Allein man hielt die aus verschiedenen Quellen hergestellten Präparate von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$, deren Identität heute erwiesen ist, für verschieden und belegte sie dementsprechend je nach ihrer Herkunft mit Namen, wie Hesperiden, Citren, Carven, Diisopren, Terpilen, Kautschin, Cynen, Cajeputen, Isoterebenten. Erst Wallach zeigte, dass alle unter diesen Namen beschriebenen Substanzen identisch sind, und dass d- und l-Limonen zum Dipenten in demselben Verhältniss wie die optisch-activen Weinsäuren zur Traubensäure stehen. Mit der Entdeckung des Dipententetrabromids[2] im Jahre 1884 beginnen die bahnbrechenden Arbeiten dieses Forschers auf dem Gebiete der Terpene.

D a r s t e l l u n g, S y n t h e s e n, B i l d u n g s w e i s e n. Das d-Limonen findet sich sehr reichlich im Orangenschalenöl und neben Carvon im Kümmelöl, l-Limonen im Fichtennadelöl, Dipenten im russischen und schwedischen Terpentinöl und in den Destillationsprodukten des Kautschuks[3] neben Isopren C_5H_8. Aber noch in sehr zahlreichen anderen Oelen, deren Aufzählung hier zu weit führen würde[4], sind diese Kohlenwasserstoffe aufgefunden worden.

L i m o n e n kann durch wiederholte fractionirte Destillation aus den ätherischen Oelen gewonnen werden. Zur Darstellung von reinem Limonen bereitet man aus dem so gewonnenen Produkt das Limonentetrabromid und reducirt dieses mit Zinkstaub und Alkohol[5]. Zur Darstellung von reinem D i p e n t e n bereitet man aus den Rohfractionen durch Einleiten von Salzsäure Dipentendichlorhydrat (1.8-Dibrommenthan) und zerlegt dasselbe durch Kochen mit 1 Th. wasserfreien Natriumacetat und 2 Th. Eisessig[6].

---

[1] Tilden u. Shenstone, Jb. **1877**, 428. — H. Goldschmidt u. Zürrer, Ber. **18**, 2220 (1885). — Wallach, Ann. **246**, 227 (1888).

[2] Wallach u. Brass, Ann. **225**, 305 (1884). — Renard, Ann. ch. [6] **1**, 245 (1884).

[3] Williams, Proc. of the Royal Soc. **10**, 516 (1860). — Bouchardat, Bull. [2] **24**, 108 (1875).

[4] Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Oele, S. 171, 174 (Berlin 1899).

[5] Godlewsky u. Roshanowitsch, Chem. Centralbl. **1899 I**, 1241.

[6] Wallach, Ann. **239**, 3 (1887).

Synthetisch wird das Dipenten neben einer Reihe anderer Substanzen durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs Isopren C_5H_8 (vgl. Bd. I, S. 466) auf 300° erhalten (M. G. Bouchardat 1875)[1]. Da Isopren seinerseits durch Ipatiew[2] und Euler[3] synthetisch dargestellt wurde, kann man diesen Uebergang jetzt als Totalsynthese bezeichnen. Die Selbstcondensation des Isoprens lässt sich folgendermassen erklären:

2 Mol. Isopren → Dipenten

Die Ueberführung des Linalools in Dipenten durch Bertram und Walbaum[4] wurde bereits S. 758 u. 759 ausführlich besprochen:

Linalool → Dipenten

Dipenten kann aus Terpinhydrat und aus Terpineol z. B. durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat[5,6], aus dem bicyclischen Terpen Pinen durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure, aus Cineol durch Halogenwasserstoffsäuren[5,7] gewonnen werden. Der Zusammenhang dieser Verbindungen geht aus folgender Uebersicht hervor:

Terpin — Cineol — Terpineol

Pinen → Dipenten

[1] Bouchardat, Bull. [2] **24**, 112 (1875). — Tilden, Journ. Soc. **45**, 410 (1884). — Wallach, Ann. **227**, 295 (1885).

[2] Ipatiew, J. pr. [2] **55**, 4 (1897). [3] Euler, J. pr. [2] **57**, 132 (1898).

[4] Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] **45**, 601 (1892).

[5] Wallach, Ann. **225**, 309 (1884); **227**, 289 (1885); **230**, 257 (1885); **239**, 18 (1887); **246**, 225 (1888); **270**, 171 (1892). — Wallach u. Kerkhoff, Ann. **275**, 104 (1893).

[6] Ginsberg, Chem. Centralbl. **1897 II**, 417.

[7] Hell u. Ritter, Ber. **17**, 1979 (1884).

l-Limonen entsteht nach der Xanthogenestermethode[1] aus optisch-activem Dihydrocarveol (vgl. S. 928), welches durch Reduction von d-Carvon erhalten wird.

Eigenschaften[2,3,4]. d- und l-Limonen sind angenehm citronenartig riechende Oele. Die Angaben über ihre physikalischen Constanten sind noch schwankend, ihr Siedepunkt liegt etwas niedriger als der des Dipentens. Dipenten siedet bei 178°; spec. Gew. 0·845 bei 20°, $n_C = 1·47308$. Durch Vermengen gleicher Theile d- und l-Limonen wird Dipenten bereitet; beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure isomerisirt sich Dipenten zu Terpinen (vgl. S. 953). Auf die Umwandlung des Limonens in Cymol wurde schon S. 884 hingewiesen, sie lässt sich auch durch concentrirte Schwefelsäure bewirken.

d- und l-Limonenmonochlorhydrat[2]:

$$
\begin{array}{c}
C\cdot CH_3 \\
H_2C \quad\quad CH \\
H_2C \quad\quad CH_2 \\
CH\cdot CCl\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}
\end{array}
$$

entstehen als Oele durch Einleiten von Salzsäure bei Ausschluss von Feuchtigkeit in eine gut gekühlte Lösung von Limonen in Schwefelkohlenstoff. Die gleiche Verbindung bildet sich aus Dipenten in inactiver Form. d- und l-Limonenmonochlorhydrat geht in Eisessiglösung mit Salzsäure in inactives **Dipentendichlorhydrat**[2,3,4], dasselbe Produkt, welches auch aus Terpin entsteht, über:

$$
CH_3\cdot CCl\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CCl\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} .
$$

Dipentendichlorhydrat schmilzt bei 50°, das auf ähnliche Weise bereitete **Dipentendibromhydrat**[5], ***1.8-Dibrommenthan*** existirt in einer cis- und einer trans-Form, Schmelzpunkt 39° bezw. 64°, vgl. S. 909. Beim Bromiren von Dipentendibromhydrat wird *1.4.8-Tribrommenthan* (vgl. S. 932) gewonnen[6].

---

[1] Tschugaeff, Ber. **33**, 735 (1900).

[2] Vgl. Anm. 5, S. 950.

[3] Tilden, Ber. **12**, 1131 (1879). — Tilden u. Williamson, Journ. Soc. **63**, 292 (1893).

[4] Schweizer, Ann. **40**, 333 (1841). — List, Ann. **67**, 370 (1848). — Deville, Ann. **71**, 351 (1849). — Berthelot, Jb. **1852**, 622. — Wright, Jb. **1873**, 369. — Montgolfier, Ann. ch. [5] **19**, 155 (1880). — Beilstein u. Wiegand, Ber. **15**, 2854 (1882). — Gladstone, Journ. Soc. **49**, 615 (1886). — R. Schiff, Ber. **19**, 560 (1886). — Bouchardat u. Voiry, Ann. ch. [6] **16**, 259 (1889). — Wallach u. Conrady, Ann. **252**, 145 (1889). — Godlewsky u. Roshanowitsch, Chem. Centralbl. **1899 I**, 1241.

[5] Oppenheim, Bull. **1862**, 86. — Hell u. Ritter, Ber. **17**, 2610 (1884). — Wallach, l. c. — Baeyer, Ber. **26**, 2864 (1893); **27**, 444 (1894).

[6] Wallach, Ann. **264**, 25 (1891). — Baeyer u. Blau, Ber. **28**, 2297 (1895).

Ein optisch-actives **Limonentetrabromid**[1] $C_{10}H_{16}Br_4$ wird dargestellt durch Bromiren von Limonen in wasserhaltigem Eisessig bei guter Kühlung; es schmilzt bei 104·5°. Die inactive Form — das **Dipententetrabromid**[2] — besitzt den Schmelzpunkt 125—126°.

Aus Limonentetrabromid kann auf einem ähnlichen Wege wie aus Terpineol-dibromid (vgl. S. 943) durch Natriummethylat Carveolmethyläther erhalten werden. Es entsteht indess zunächst eine bromhaltige Verbindung, welche durch Natrium und Alkohol reducirt wird (Wallach):

$$Br\cdot C\cdot CH_3,\ Br\cdot HC,\ CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ CBr\cdot CBr(CH_3)_2 \longrightarrow C\cdot CH_3,\ CH_3O\cdot HC,\ CH,\ H_2C,\ CH_2,\ CBr\cdot C{<}^{CH_3}_{CH_3} \longrightarrow C\cdot CH_3,\ CH_3O\cdot HC,\ CH,\ H_2C,\ CH_2,\ CH\cdot C{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

Limonentetrabromid — Bromhaltiges Zwischenprodukt — Carveolmethyläther

Besonders charakteristisch verhalten sich d- u. l-Limonen und Dipenten gegen Nitrosylchlorid, es bilden sich d- u. l-**Limonen- und Dipenten-Nitrosochlorid**[3]. Auf die Wichtigkeit dieser Verbindungen für die Beurtheilung der Constitution wurde schon hingewiesen (S. 949).

Darstellung (Wallach): In das gut gekühlte Gemenge von 5 ccm Limonen, 7 ccm Amylnitrit und 12 ccm Eisessig trägt man in kleinen Portionen eine Mischung von 6 ccm Salzsäure und 6 ccm Eisessig ein, fügt zuletzt 5 ccm Alkohol hinzu und saugt nach einiger Zeit die abgeschiedenen Krystalle des rohen Nitrosochlorids ab.

Sowohl d- und l-Limonennitrosochlorid wie i-Dipentennitrosochlorid treten in je zwei stereoisomeren, durch verschiedene Löslichkeit in Chloroform unterschiedenen Formen auf, so dass im Ganzen sechs Modificationen bekannt sind. Alle diese Verbindungen lassen sich in d-, l- bezw. i-Carvoxim überführen, woraus ihre Constitution hervorgeht (vgl. S. 949). Durch Umsetzung mit organischen Basen werden die sogenannten Limonennitrolbasen bezw. Dipentennitrolbasen, welche dieselben Isomerie-Erscheinungen wie die Nitrosochloride zeigen, gewonnen:

$$CH_3\cdot CCl,\ H_2C,\ C:NOH,\ H_2C,\ CH_2,\ CH\cdot C{<}^{CH_3}_{CH_2} \longrightarrow CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5,\ H_2C,\ C:NOH,\ H_2C,\ CH_2,\ CH\cdot C{<}^{CH_3}_{CH_2}.$$

αd- u. l-Limonennitrolanilid schmilzt bei 112—113°.
βd- u. l-Limonennitrolanilid - - 153°.
α-Dipentennitrolanilid - - 125—126°.
β-Dipentennitrolanilid - - 149°.

Das Dipenten bildet mit conc. Salpetersäure, Isoamylnitrit und Eisessig ein **Nitrosat**[4] $C_{10}H_{16}(NO)\cdot ONO_2$, welches bei 84° schmilzt. Durch Einleiten von gasförmiger Untersalpetersäure in Limonen entsteht ein zweifach ungesättigter Alkohol, das **Limonenol** (vgl. S. 945).

---

[1] Wallach u. Conrady, Ann. **252**, 145 (1889). — Wallach, Ann. **264**, 12 (18[illegible]).
[2] Wallach, Ann. **227**, 280 (1885). — Baeyer, Ber. **27**, 440 (1894).
[3] Tilden u. Shenstone, Jb. **1877**, 428. — Wallach, Ann. **270**, 174 (1892). — Baeyer, Ber. **29**, 19 (1896).
[4] Wallach, Ann. **245**, 270 (1888).

Durch Oxydation mit verdünnter Permanganat-Lösung erhielt WAGNER aus Limonen einen vierwerthigen Alkohol, den **Limonetrit**[1] vom Schmelzpunkt 191·5 bis 192°:

$$CH_3\cdot(OH)C\langle\begin{matrix}CH\cdot OH - CH_2\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot C(OH)\langle\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ CH_3\end{matrix} .$$

Nach neueren Beobachtungen[2] scheint im Vorlaufe des Limonens ein isomerer Kohlenwasserstoff von höherem Drehungsvermögen enthalten zu sein.

Terpinen[3] (Terpilen) $\Delta^{1.4}$-*Menthadiën* (?) ist eines der beständigsten Terpene; es entsteht aus Dipenten durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure, und in Folge dessen kann es sich immer dann aus anderen Verbindungen bilden, wenn Dipenten in Gegenwart von Säuren als Zwischenprodukt auftritt, z. B. aus Pinen beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure (ARMSTRONG u. TILDEN) oder beim Kochen von Cineol, Terpinhydrat, Dihydrocarveol mit verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 910); ferner wird Terpinen neben Cymol bei der trockenen Destillation von salzsauren Dihydrocarvylamin erhalten (WALLACH). Hingegen wurde es nur in wenigen ätherischen Oelen aufgefunden, zuerst im Cardamomenöl von WEBER, der auch das einzige bis jetzt zur Identificirung geeignete Derivat des Terpinen, das Terpinennitrosit, entdeckte.

Eigenschaften. Das Terpinen ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt; es siedet ungefähr bei 179—181°, besitzt das spec. Gew. 0·847 bei 20° und wurde bisher immer nur in optisch-inactiver Form beobachtet. Der Geruch dieses Kohlenwasserstoffs ist cymolartig. Durch BECKMANN'sche Chromsäuremischung (vgl. S. 892) wird das Terpinen unter Bildung brauner Flocken schon in der Kälte zerstört. Mit Halogenwasserstoff und Brom giebt es nur ölige Produkte. Es gelingt nicht, das Terpinen (wie das Terpinolen, vgl. S. 948) durch Bromwasserstoff in Dipentendibromhydrat zu überführen.

Das einzige krystallinische Derivat ist das **Terpinennitrosit** $C_{10}H_{16}N_2O_3$.

Darstellung: 250 g Rohterpinen werden mit 110 g Eisessig und 44 g Wasser vermischt und unter Schütteln eine conc. wässerige Lösung von 125 g Natriumnitrit in kleinen Portionen innerhalb zwei Stunden eingetragen. Die nach zwei Tagen abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Alkohol, presst auf Thon ab und krystallisirt aus Eisessig bezw. heissem Alkohol um.

---

[1] WAGNER, Ber. **23**, 2315 (1890).

[2] TSCHUGAEFF, Ber. **33**, 735 (1900). — vgl. SEMMLER, Ber. **34**, 718 (1901).

[3] ARMSTRONG u. TILDEN, Ber. **12**, 1752 (1879). — WALLACH, Ann. **230**, 260 (1885); **239**, 33 (1887); **241**, 316 (1887); **245**, 273 (1888); **252**, 133 (1889); **275**, 113 (1893); **277**, 146 (1893); **313**, 361 (1900). Ber. **24**, 3989 (1891). — WEBER, Ann. **238**, 107 (1887). — BRÜHL, Ber. **21**, 175 (1888). — BERTRAM u. WALBAUM, J. pr. [2], **45**, 601 (1892). — BAEYER, Ber. **27**, 453, 815 (1894). — BILTZ, Ber. **32**, 995 (1899). — SEMMLER, Ber. **34**, 713 (1901). — GENVRESSE, Compt. rend. **134**, 360 (1902).

Das Nitrosit schmilzt bei 153° und verhält sich gegen Brom wie eine gesättigte Verbindung. Durch Umsetzung mit organischen Basen entstehen Terpinennitrolamine. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol[1] bilden sich neben Cymol und einem Kohlenwasserstoff C_9H_{14}[2] zwei bisher unaufgeklärte Substanzen, eine Base $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ und ein Keton $C_{10}H_{16}O$. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge spaltet sich Stickoxydul und salpetrige Säure ab, und es entsteht ein Körper $C_{10}H_{15}NO_2$, den SEMMLER[2] für ein Oxydaldoxim ansieht.

SEMMLER fasst das Terpinen als $\Delta^{1(7),4(8)}$-Menthadiën auf. Er stützt sich auf die Thatsache, dass bei der trockenen Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrats nicht Dipenten entsteht, wie man eigentlich erwarten sollte, sondern Terpinen, und nimmt daher an, dass die eine doppelte Bindung in die Methylseitenkette nach $\Delta^{1(7)}$ gewandert ist:

Dipenten ← Dihydrocarvylamin →

Dann erklärt sich die Bildung des Oxydaldoxims aus dem Terpinennitrosit durch Anlagerung von N_2O_3 an $\Delta^{1(7)}$ und darauffolgende Abspaltung von NOH:

Terpinennitrosit → Oxydaldoxim.

Diese Auffassung zieht nun verschiedene wichtige Reactionen nicht in Betracht, die für das Terpinen hauptsächlich durch Beobachtungen WALLACH's bekannt geworden sind.

Das Terpinen lässt sich nicht mit Halogenwasserstoff in Dipentendihydrohalogenid umwandeln; daher sind folgende vier Configurationen für diesen Kohlenwasserstoff zu verwerfen, welche sämmtlich Dipentendihydrobromid ergeben müssten:

I II III IV

I und III scheiden schon an und für sich aus, da sie dem Dipenten und Terpinolen zukommen.

[1] WALLACH u. H. LAUFFER, Ann. **313**, 361 (1900).
[2] SEMMLER, Ber. **34**, 715 (1901).

Aus der Bildung des Terpinens bei der trockenen Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrats (vgl. S. 935), die analog wie die des $\Delta^{1.3}$-Dihydrotoluols aus Hexahydrotoluylendiamin erfolgt (vergl. S. 798), und derjenigen bei der Behandlung des Terpineols [Δ^{1}-Menthenol (8)] mit Schwefelsäure (vgl. S. 931) geht ziemlich sicher hervor, dass eine doppelte Bindung des Terpinens sich in Δ^{1} befindet. Es bleibt dann nur die Lage der zweiten Doppelbindung zu bestimmen. Da dieselbe nach dem vorher Gesagten nicht in $\Delta^{8(9)}$ und $\Delta^{4(8)}$ gelagert sein kann, ist sie jedenfalls im Kern enthalten. Hierfür sind nur zwei Möglichkeiten gegeben, da das Terpinen stets als inactiver Kohlenwasserstoff aufgefunden wurde:

A: $C \cdot CH_3$, H_2C, CH, H_2C, CH, $C \cdot CH(CH_3)_2$ — B: $C \cdot CH_3$, H_2C, CH, HC, CH_2, $C \cdot CH(CH_3)_2$.

Auch zwischen diesen beiden Formeln kann man zu Gunsten von B entscheiden. Das Terpinennitrosit wird nämlich durch Natrium und Alkohol zu einem ungesättigten Keton $C_{10}H_{16}O$ reducirt, welches mit keinem bekannten Keton identisch ist. Wenn Terpinen $\Delta^{1.3}$-Menthadiën wäre, müsste aber entweder Carvomenthon oder Menthon entstehen (vgl. Phellandrennitrit S. 956), weil als Zwischenprodukt bei dieser Reduction ein $\alpha\,\beta$- ungesättigtes Keton auftreten sollte. Da sich aber ein ungesättigtes Keton bildet, kann die Carbonylgruppe zu der übrig bleibenden Doppelbindung nur in $\beta\gamma$-Stellung stehen:

$C \cdot CH_3$, H_2C, CH, HC, CH_2, $C \cdot CH(CH_3)_2$ —Nitrosit, reduc.→ $CH \cdot CH_3$, H_2C, CO, HC, CH_2, $C \cdot CH(CH_3)_2$ oder $C \cdot CH_3$, H_2C, CH, OC, CH_2, $CH \cdot CH(CH_3)_2$.

Das Terpinen ist daher sehr wahrscheinlich $\Delta^{1.4}$-*Menthadiën*[1] und sollte sich unter den Bestandtheilen des synthetischen Terpens von Baeyer aus Succinylobernsteinsäureester auffinden lassen. Die Bildung des Terpinens aus Terpineol, Dihydrocarvylamin etc., erklärt sich dann auf folgende Weise:

$CH \cdot CH_3$, H_2C, $CH \cdot NH_2$, H_2C, CH_2, $CH \cdot CH(CH_3)_2$ → $C \cdot CH_3$, H_2C, CH, HC, CH_2, $C \cdot CH(CH_3)_2$ ← $C \cdot CH_3$, H_2C, CH, H_2C, CH_2, $CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$,

Dihydrocarvylamin — Terpinen — Terpineol

wobei man Dipenten und Terpinolen als Zwischenprodukte anzunehmen hat, die durch Wanderung der Doppelbindungen aus der Isopropyl-Seitenkette in den Kern Terpinen liefern.

In nahen Beziehungen zu dem Terpinen steht ein Kohlenwasserstoff, welcher sehr häufig als Bestandtheil ätherischer Oele gefunden

[1] Harries, Ber. 35, 1169 (1902).

wurde, das **Phellandren**[1]. Im Gegensatz zu ersterem Menthadiën tritt dieses Terpen in optisch-activen Modificationen auf. Als d-Phellandren ist es im Bitterfenchelöl und Wasserfenchelöl, als l-Phellandren im australischen Eucalyptusöl und im Fichtennadelöl enthalten; bezüglich zahlreicher anderer Quellen muss auf die Speciallitteratur verwiesen werden[2]. Ebenso wie für das Terpinen ist bisher auch für Phellandren nur ein einziges directes krystallisirendes Derivat bekannt geworden: das Phellandrennitrit, welches bereits CAHOURS[3] entdeckte; es lässt sich analog wie das Terpinennitrit bereiten und besitzt die doppelte Molekulargrösse $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2$. Der Name Phellandren ist von PESCI eingeführt, der dieses Terpen im Wasserfenchelöl (von Phellandrium aquaticum) nachwies; ausführlicher wurde es von WALLACH untersucht.

Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 171—172°, polymerisirt sich aber dabei; unter 12 mm Druck siedet es bei 65°; spec. Gewicht: 0·8465 bei 19°; $n_D^{19} = 1·488$. Die höchste beobachtete Drehung betrug $\alpha_D = +60°·21$. Gegen Säuren ist es sehr empfindlich, durch alkoholische Schwefelsäure wird es in Terpinen umgelagert. — Der Schmelzpunkt des Nitrits wird gewöhnlich zu 105° angegeben. Es finden sich indessen hier noch Differenzen[4]. Das Nitrit aus d-Phellandren ist linksdrehend ($[\alpha]_D = -183·20°$), das l-Phellandrennitrit rechtsdrehend.

Ueber die Constitution des Phellandrens ist Folgendes bekannt geworden:

1. Phellandren lässt sich durch Brom zu p-Cymol abbauen.

2. Phellandrennitrit geht unter dem Einfluss verschiedener Reagentien unter Abspaltung von $(NOH)_2$ in die Verbindung $C_{10}H_{15}NO_3$, sogenanntes Nitrophellandren, über, welche von WALLACH als Nitrosooxyd aufgefasst wird.

3. Phellandren-Nitrit oder -Nitrosooxyd liefert bei der Reduction ein Gemenge von Tetrahydrocarvon, Tetrahydrocarveol und Tetrahydrocarvylamin. Da die zweite doppelte Bindung hierbei ebenfalls reducirt wird, so muss sie sich ursprünglich in $\alpha\beta$-Stellung zur neu gebildeten Ketongruppe befunden haben.

4. Phellandrennitrit wird durch Salpetersäure zu Terephtalsäure und Isopropylbernsteinsäure oxydirt.

5. Die Formel des Phellandrens muss der optischen Activität Rechnung tragen.

Aus dem Auftreten der in 3. genannten Reductionsprodukte folgt mit Sicherheit, dass eine Doppelbindung in Δ^1 oder Δ^2 gelagert ist, und dass ferner die zweite Doppelbindung sich in α-β-Stellung zum Kohlenstoffatom 2 — also in Δ^3 oder Δ^6 oder $\Delta^{1(7)}$ — befinden muss. Hiernach erscheinen die Formeln:

$$\Delta^{1.3},\ \Delta^{2.6}(=\Delta^{1.5}),\ \Delta^{2.1(7)}$$

möglich, von denen die erste indess durch die Bildung von Isopropylbernsteinsäure (Punkt 4) ausgeschlossen wird. Es bleiben mithin nur die nachstehend als I und II

---

[1] PESCI, Gazz. chim. **16**, 225 (1886). — BRÜHL, Ber. **21**, 174 (1888). — WALLACH, Ann. **239**, 40 (1887); **246**, 233 (1888). — WALLACH u. RHEINDORF, Ann. **271**. 310 (1892). — WALLACH u. HERBIG, Ann. **287**, 371 (1895). — GILDEMEISTER u. STEPHAN, Arch. f. Pharm. **235**, 591 (1897). — WALLACH u. H. u. E. LAUFFER, Ann. **313**, 345 (1900).

[2] GILDEMEISTER u. HOFFMANN, Aetherische Oele, S. 179 (Berlin 1899).

[3] Ann. **41**, 74 (1842). — BUNGE, Ztschr. f. Chem. **1869**, 579.

[4] SCHREINER, Chem. Centralbl. **1901 II**, 544.

aufgeführten Formeln übrig, wenn man nicht aus der anscheinend gesättigten Natur des Phellandrennitrits auf eine bicyclische Anordnung der Atome im Sinne des Schema III schliessen will:

I: CH_3 — C — HC, CH — H_2C, CH — CH — CH — CH_3 CH_3

II: CH_2 = C — H_2C, CH — H_2C, CH — CH — CH — CH_3 CH_3

III: CH_3 — CH — HC, CH — H_2C, CH — CH — CH — CH_3 CH_3.

Den Uebergang des Phellandrennitrits bezw. des Nitrosooxyds in Tetrahydrocarvon [Menthanon (2)] und Tetrahydrocarvylamin kann man bei Annahme des Nitrosooxyds zu

CH_3 — C — HC, C·NO >O — H_2C, CH — CH — CH — CH_3 CH_3

oder

CH_2 = C — H_2C, C—NO >O — H_2C, CH — CH — CH — CH_3 CH_3

in folgender Weise erklären:

I $\begin{matrix}-C\cdot NO\\ >O\\ -CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-C\cdot NH_2\\ \diagdown OH\\ -CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-C\cdot OH\\ \|\\ -CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-CO\\ |\\ -CH_2\end{matrix}$;

II $\begin{matrix}-C\cdot NO\\ >O\\ -CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-CH\cdot NH_2\\ |\\ -CH\cdot OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-C\cdot NH_2\\ \|\\ -CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-CH\cdot NH_2\\ |\\ -CH_2\end{matrix}$.

Es sei bei dieser Gelegenheit auf das ziemlich analoge Verhalten des Nitrocyclohexans bei der Reduction hingewiesen (S. 789).

Ein Kohlenwasserstoff[1] $C_{10}H_{16}$, noch unaufgeklärter Constitution, der vielleicht hierhergehört, erhielt man aus Thujylamin (s. S. 979), als dessen Chlorhydrat der trockenen Destillation unterworfen wurde. Es scheint sich hierbei der bicyclische Thujonring in eine monocyclische Form umzulagern.

Menthadiëne der Metareihe sind bisher nur in wenigen Vertretern bekannt geworden, von denen eines, das Sylvestren, als optischactive Form im schwedischen Kiefernadelöl und finnländischen Terpentinöl aufgefunden, das andere — Carvestren — künstlich und inactiv gewonnen wurde. Es ist wahrscheinlich, dass diese beiden Verbindungen in demselben Verhältniss zu einander stehen wie die Limonene zum Dipenten[2].

---

[1] Semmler, Ber. **25**, 3345 (1892). — Wallach, Ann. **286**, 99 (1895).

[2] Baeyer u. Villiger, Ber. **31**, 1405 2067 (1898).

Das **Carvestren** [1] [*$\Delta^{1.8(9)}$-m-Menthadiën*]:

C·CH$_3$
HC CH$_2$
H$_2$C CH—C(CH$_2$)(CH$_3$)
CH$_2$

entsteht bei der trockenen Destillation des salzsauren Vestrylamins (vgl. S. 972):

$$C_{10}H_{17}\cdot NH_2.HCl = NH_4Cl + C_{10}H_{16}.$$

Das rohe Carvestren wird durch Kochen mit Natriumacetat gereinigt und durch Bromwasserstoff-Eisessig in sein Dibromhydrat, welches bei 48—50° schmilzt, übergeführt. Aus letzterem wird reines Carvestren durch Destillation mit Chinolin gewonnen.

Dieses Menthadiën siedet bei 178° und riecht schwach nach Dipenten. Es ist ausgezeichnet durch eine charakteristische Farbenreaction, welche es mit dem Sylvestren theilt: löst man einen Tropfen dieser Terpene in 1—2 ccm Essigsäureanhydrid, so tritt auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung der Flüssigkeit ein.

Carvestrendichlorhydrat schmilzt bei 52·5° und krystallisirt in langen Prismen.

Ueber ein aus dem Dibromhydrat entstehendes Terpin der Metamenthanreihe vgl. S. 913.

Dass das Carvestren der Metacymolreihe angehört, ist durch Abbau mittelst Brom, vgl. S. 884, gezeigt worden. Bezüglich der weiteren Uebergänge, aus denen sich seine Constitution ergiebt, muss auf das nächste Kapitel, S. 972, verwiesen werden.

Das **Sylvestren** [2], ***d-$\Delta^{1.8(9)}$-m-Menthadiën*** (actives Carvestren) wurde 1877 von Atterberg im schwedischen Terpentinöl entdeckt und später noch in Oelen ähnlicher Herkunft von anderen Forschern nachgewiesen.

Zur Darstellung des Sylvestrens verwendet man die bei 174—178° siedenden Antheile des schwedischen Terpentinöls, führt dieselben durch Lösen in Aether und Sättigen mit Salzsäuregas in das Dichlorhydrat, welches bei 72° schmilzt, über und zerlegt dieses durch Kochen mit Anilin oder Natriumacetat. Der rectificirte Kohlenwasserstoff riecht angenehm bergamottähnlich, siedet bei 175—176° und besitzt das spec. Gew. 0·848 bei 20°; $n_D = 1·47573$. Die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = + 66·32°$ (in Chloroform, $p = 14·316$).

Das Sylvestren zeigt durch die vorhin beschriebene charakteristische Farbenreaction seine Zusammengehörigkeit mit dem Carvestren, dessen optisch-active Form es vermuthlich bildet. Eigenthümlich ist aber, dass aus dem Sylvestrendihydrochlorid der active Kohlenwasserstoff zurückgewonnen wird, während Limonen bei der gleichen Behandlung in Dipen-

[1] Baeyer, Ber. **27**, 3485 (1894). — Vergl. Semmler, Ber. **34**, 717 (1901).

[2] Atterberg, Ber. **10**, 1202 (1877). — Wallach, Ann. **230**, 240 (1885); **239**. 24 (1887); **245**, 272 (1888). — Wallach u. Pulfrich, Ann. **245**, 198 (1888). — Wallach u. Conrady, Ann. **252**, 149 (1889). — Bertram u. Walbaum, Arch. f. Pharm. **231**, 290 (1893). — Aschan u. Hjelt, Cöthener Chem. Ztg. **18**, 1566 (1894)

ten übergeht. Durch Brom wird das Sylvestren zu Metacymol abgebaut. Die Constitutionsformel, nach welcher es als $\Delta^{1,8(9)}$-m-Menthadiën erscheint, wurde von BAEYER in Rücksicht auf die Analogie mit dem Carvestren aufgestellt, ist recht wahrscheinlich, aber noch nicht exact bewiesen worden.

Ausser dem erwähnten Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$ ist auch das Dibromhydrat $C_{10}H_{16}\cdot 2HBr$ (Schmelzpunkt 72°, $[\alpha]_D = +17\cdot 89°$ in Chloroform, $p = 4\cdot 359$), und das Dijodhydrat des Sylvestrens untersucht worden. Ferner verbindet sich dieses Terpen nach bekanntem Verfahren mit Nitrosylchlorid zu dem Sylvestrennitrosochlorid $C_{10}H_{16}\cdot NOCl$, welches bei 106—107° schmilzt und stark rechtsdrehend ist. Durch Benzylamin wird letzteres in Sylvestrennitrolbenzylamin $C_{10}H_{16}\langle{}^{NO}_{NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$ umgewandelt, welches bei 71° schmilzt; $[\alpha]_D = +185\cdot 6°$ in Chloroform ($p = 1\cdot 908$).

II. Die polycyclischen Terpen-Körper.

Zweiundvierzigstes Kapitel.

Die Gruppen des Carans, Pinans und Camphans.
(Chemie der polycyclischen Terpenkörper.)

Allgemeine Eigenschaften, Vorkommen, Eigenthümlichkeiten der Constitution.

Schon S. 777, 778, 780 ist darauf hingewiesen worden, dass die polycyclischen Hexamethylenderivate, von denen die wichtigsten Glieder das Terpentinöl-Pinen und der gewöhnliche oder Laurineen-Campher sind, sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich wie die monocyclischen Terpen-Verbindungen verhalten. Auch scheinen zahlreiche leichte Uebergänge der Vertreter der einen Reihe in solche der anderen, welche im vorigen Kapitel mehrfach Erwähnung fanden, für eine nahe Verwandtschaft zu sprechen; zudem sind ihre Fundorte in natürlichen Produkten vegetabilischen Ursprungs, den sogenannten ätherischen Oelen (S. 752), fast die gleichen. Sehr häufig bilden sie Gemische mit einander, welche schwer zu trennen sind. Demgemäss gilt für die Methoden ihrer Isolirung das auf S. 879ff. Gesagte.

Die polycyclischen Terpenkörper sind zwar noch Derivate des Hexamethylens, enthalten aber im Hexamethylenring eine sogenannte Kern- oder Brücken-Bindung, welche sich wesentlich von der gewöhnlichen Doppelbindung durch ihre Festigkeit unterscheidet, wie schon S. 778 betont wurde (vgl. auch S. 768). Durch diese Brücken-Bindung werden innerhalb des Hexamethylenkerns zwei neue Ringsysteme geschaffen.

Als typische Beispiele der drei Möglichkeiten wurden schon früher folgende drei Fälle gewählt:

Caron Pinocamphon Campher

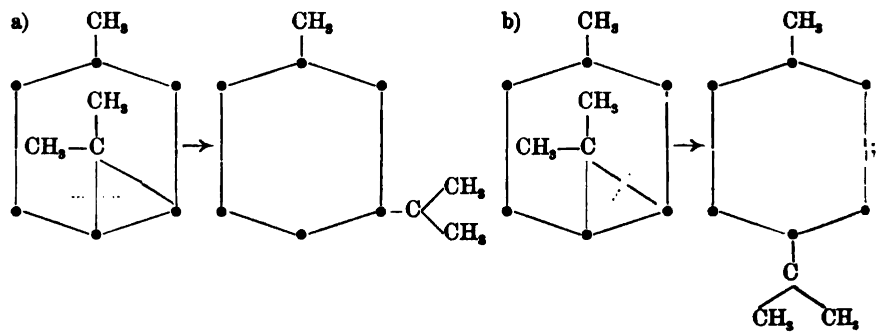
Im ersten Falle sind durch die Brückenbindung innerhalb des sechseckig gezeichneten („umfassenden“) Hexamethylenrings entstanden: ein Trimethylen- und ein Heptamethylen-Ring; im zweiten Falle: ein Tetramethylen- und ein Hexamethylen-Ring; im dritten Falle: zwei Pentamethylenringe.

Die polycyclischen Terpenkörper können demnach zugleich auch als Derivate des Trimethylens bezw. Tetramethylens oder Heptamethylens betrachtet werden. Durch diese Combination des Hexamethylenrings mit anderen Polymethylenringen ist natürlich die Fähigkeit, Umwandlungen zu erleiden, erheblich mannigfaltiger bei den polycyclischen Terpenkörpern als bei den monocyclischen Terpenkörpern.

Es ist leicht zu übersehen, dass bei den bicyclischen Terpenverbindungen zweierlei Veränderungen der Ringsysteme erfolgen können.

I. Sprengung der Brücke, d. h. derjenigen Ringsysteme, welche mit dem umfassenden Hexamethylenring verbunden sind, wobei

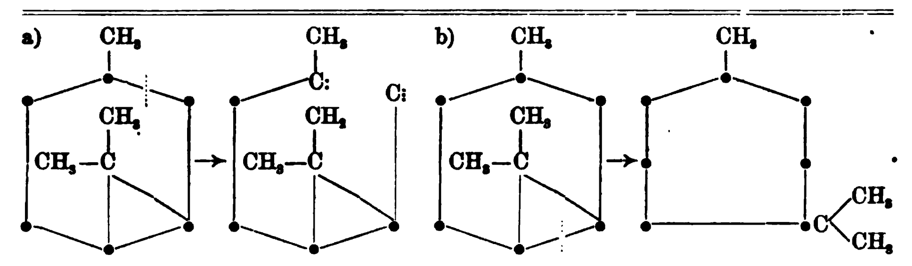
a) die Sprengung an der p-Stellung zum Methyl;
b) an dem anderen Stützpunkt der Brücke stattfinden kann:



nur in letzterem Falle entstehen Para-Hydrocymolderivate.

II. Sprengung des umfassenden Hexamethylenrings. Auch hier können, falls die Brücke unsymmetrisch eingreift, zwei Fälle eintreten:

a) es bleibt der engere Ring erhalten;
b) der weitere Ring bleibt erhalten;



Ein treffliches Beispiel bilden das Caron und Eucarvon, zwei nahe verwandte Ketone, bei denen sämmtliche hier discutirten Umwandlungen sich verwirklichen lassen (Baeyer).

Durch Schwefelsäure nämlich wird das Caron in Dihydrocarvon bezw. Carvenon umgelagert (Spaltung Ib). Das zugehörige Carylamin, welches durch Reduction des Caronoxims gewonnen wird, geht dagegen mit Mineralsäuren in ein Derivat des Metacymols, das Vestrylamin, über (Spaltung I a):

Caron — Dihydrocarvon — Carvenon;

Carylamin — Vestrylamin.

Bei der Oxydation wird der Hexamethylenring des Carons zerstört und der Trimethylenring bleibt erhalten (Spaltung IIa):

Caronsäure.

Das Eucarvon endlich — ein dem Carvon entsprechendes ungesättigtes Keton — liefert bei der Reduction das monocyclische Dihydroeucarveol, welches ein Derivat des Cycloheptens ist (Spaltung IIb):

$C \cdot CH_3$
HC CH_3 CO
$CH_3 \cdot C$
H_2C CH
CH

$\longrightarrow$

$CH \cdot CH_3$
H_2C $CH \cdot OH$
HC CH_2
HC C CH_3 CH_3

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Interpretation dieser Reactionen sehr wesentlich durch Untersuchungen E. Buchner's[1] über die Pseudophenylessigsäure gestützt worden ist. Letztere entsteht bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol und besitzt die Constitution I:

I $CH \cdot COOH$
HC CH
HC CH
HC CH
Pseudophenylessigsäure

$\longrightarrow$

II $C \cdot COOH$
H_2C CH
HC CH
HC CH
Cycloheptatriëndicarbonsäure

Durch Ringaufspaltung geht sie in die sogenannte Isophenylessigsäure oder *Cycloheptatriëndicarbonsäure* über (vgl. Näheres in Bd. II, Th. II).

Aehnliche Umwandlungen zeigen auch das Pinen und der Campher.

Geschichtliches über den Nachweis der Brückenbindung in den polycyclischen Terpenkörpern und die Erkenntniss der Campher-Constitution[2].

Die Anschauung, dass in hydrirten Ringsystemen Brücken- oder Kern-Bindungen enthalten sein können, hat sehr frühzeitig Eingang gefunden. Schon A. W. Hofmann glaubte, dass aus Diäthylendiamin (Piperazin) bei der Einwirkung von Aethylenbromid das Triäthylendiamin entstünde[3]:

N
H_2C CH_2
CH_2
CH_2
H_2C CH_2
N

Der weitere Fortgang der Lehre von den Kernbindungen bei cycli-

[1] Buchner, Ber. 31, 2241 (1898). — Braren u. Buchner, Ber. 34, 982 (1901).

[2] Nur die wichtigsten Phasen der Entwickelung sind im Folgenden geschildert. Eine ausführliche Aufzählung und Kritik der bis zum Jahre 1895 aufgestellten Campherformeln findet man in O. Aschan's Schrift: „Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe" (Acta societatis scientiarum fennicae. Helsingfors 1895).

[3] Vgl. Ann. 294, 350 (1897).

schen Systemen ist eng verknüpft mit der Entwickelung der Chemie des Camphers und gipfelt endlich in der Aufstellung und dem Beweis der zweiten BREDT'schen Campherformel.

KACHLER[1] hat wohl als Erster die Ansicht ausgesprochen, dass der Campher nicht ein einfaches Cymolderivat sei, sondern eine eigenartige Combination zweier gesättigter Ringsysteme darstelle; er brachte seine Auffassung in folgender Campherformel zum Ausdruck:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot C_3H_7 \\ |\qquad\qquad\quad | \!>\! CO\,. \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array}$$

Auch die in der Folge von ARMSTRONG[2], MARSH[3], COLLIE[4], ODDO[5], ÉTARD[6] aufgestellten Formeln zogen eine Brückenbindung in Betracht.

Diese wichtige, aus dem chemischen Verhalten des Camphers gezogene Schlussfolgerung fand durch die Untersuchungen von KANONNIKOW[7] über das Lichtbrechungsvermögen verschiedener Verbindungen aus der Terpenreihe weitere Stützpunkte. Er legte dem Campher unter Berücksichtigung seines leichten Ueberganges in Cymolderivate die Formel:

$$\begin{array}{ccccc} & & C_3H_7 & & \\ & & \cdot & & \\ H_2C & - & C & - & CO \\ | & & | & & | \\ H_2C & - & C & - & CH_2 \\ & & \cdot & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

bei, aus welcher sich für die durch Oxydation des Camphers entstehende Camphersäure die Formel:

$$\begin{array}{ccccc} & & C_3H_7 & & \\ & & \cdot & & \\ H_2C & - & C & - & COOH \\ | & & | & & \\ H_2C & - & C & - & COOH \\ & & \cdot & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

ergiebt; letztere Formel war von V. MEYER schon im Jahre 1870 aufgestellt.

KEKULÉ hatte im Jahre 1873 auf Grund der Umwandlung von Campher in Carvacrol die folgende einkernige Formel in Betracht gezogen:

---

[1] Ann. **164**, 92 (1871); **169**, 185 (1872).
[2] Ber. **12**, 1756 (1879). [3] Chem. News **60**, 308 (1889).
[4] Ber. **25**, 1114 (1892). [5] Gazz. chim. **21 II**, 552 (1891).
[6] Compt. rend. **116**, 1137 (1890).
[7] Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. **15**, 469 (1883). J. pr. [2] **32**, 503 (1885).

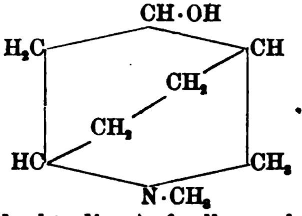
$$
\begin{array}{ccc}
 & CH\cdot CH(CH_3)_2 & \\
H_2C & & CH_2 \\
HC & & CO \\
 & C\cdot CH_3 &
\end{array}
$$

Eine Variation derselben ist die erste Campherformel von BREDT[1] (1884):

$$
\begin{array}{l}
H_2C—C(C_3H_7)—CH_2 \\
\quad | \qquad\quad | \qquad\qquad | \\
H_2C—C(CH_3)—CO
\end{array},
$$

welche den Campher als bicyclische Verbindung erscheinen lässt und damit seine gesättigte Natur berücksichtigt. Sie unterscheidet sich von KANONNIKOW's Formel nur durch die Stellung der Carbonylgruppe zu den Seitenketten. Die Anschauung, welche den Formeln von KANONNIKOW und von BREDT zu Grunde liegt, wurde weiter durch BRÜHL[2] bekräftigt, der ebenfalls durch optische Untersuchungen wichtige Argumente dafür beibrachte, dass Campher und die daraus entstehende Camphersäure gesättigte Verbindungen seien.

Eine entschiedene Förderung gewann die Chemie der cyclischen Systeme mit Brückenbindung durch die scharfsinnigen Untersuchungen G. MERLING's (1891)[3] auf dem Gebiet der Alkaloide — und zwar über Spaltungsprodukte, welche bei der erschöpfenden Methylirung des Tropins entstehen —, die ihn zur Annahme folgender Tropinformel[4] führten:



Dieser Arbeit verdankt die Aufstellung der ersten Campherformel von BOUVEAULT (1892)[5] ihre Anregung, welche der MERLING'schen Tropinformel nachgebildet ist:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
H_2C & & C\cdot CH_3 \\
 & CH_2 & \\
 & CH_2 & \\
HC & & CH_2 \\
 & CH\cdot CH_3 &
\end{array}
$$

---

[1] BREDT, Ann. **226**, 261 (1884).

[2] BRÜHL, Ber. **24**, 3402, 3701 (1891); **25**, 1788 (1892).

[3] MERLING, Ber. **24**, 3108 (1891).

[4] MERLING's Tropinformel ist später durch WILLSTÄTTER's Untersuchungen als nicht zutreffend erkannt worden und musste einer anderen Formel weichen, welche indess ebenfalls ein bicyclisches Ringsystem aufweist und damit den Grundgedanken MERLING's zum Ausdruck bringt.

[5] BOUVEAULT, Bull. [3] 7, 527 (1892). — Vergl. CAZENEUVE, Bull. [3] **9**, 38 (1893).

Die heute allgemein anerkannte Formel des Camphers stellte BREDT[1] im Jahre 1893 unter Berücksichtigung der folgenden Beobachtungen auf. KÖNIGS[2] hatte gezeigt, dass die unter der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphersäure entstehende Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}SO_5$ bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine Säure $C_7H_{12}SO_7$ übergeht, die als Sulfoisopropylbernsteinsäure angesehen werden darf, weil aus ihr bei der trockenen Destillation Terebinsäure entsteht:

$$\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot\underset{SO_3H}{\overset{COOH}{CH}}\cdot CH_2\cdot COOH = \begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{O\text{———}|}{C}\cdot\overset{COOH}{CH}\cdot CH_2\cdot CO + SO_2 + H_2O.$$

Da bei der Oxydation auch Dimethylmalonsäure aufgefunden wurde, war es wahrscheinlich, dass im Campher der Complex enthalten sei:

$$\begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}C\\ C\end{matrix}.$$

Weiter wurde von KÖNIGS[3] nachgewiesen, dass bei der Oxydation der Camphersäure — eines Oxydationsprodukts des Camphers (vgl. S. 1013ff.) — die dreibasische von KACHLER entdeckte[4] Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure sich bilden. Fast gleichzeitig studirte BREDT[5] die Zerlegung der Camphoronsäure durch die Wärme und zeigte, dass sie in Isobuttersäure, Trimethylbernsteinsäure, Kohlensäure und Kohlenstoff zerfiel. Aus der durch diesen Zerfall:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix} + C + H_2 + CO_2 \qquad \text{und}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CO_2H\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CO_2H\\ +\\ CH_3\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_3\end{matrix} + CO_2$$

nahegelegten Annahme, dass die Camphoronsäure eine α, α, β-Trimethyltricarballylsäure sei, liess sich die Formel der Camphersäure, und damit des Camphers selbst, wie folgt aufbauen:

$$\begin{matrix}COOH\ \ COOH\\ |\quad CH_3\!-\!C\!-\!CH_3\\ CH_2\text{——}C\!-\!COOH\\ CH_3\\ \text{Camphoronsäure}\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}CH_2\text{—}CH\cdot COOH\\ |\quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\\ CH_2\text{—}C\text{—}COOH\\ CH_3\\ \text{Camphersäure}\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\\ |\ CH_3\!-\!C\!-\!CH_3\ |\\ CH_2\text{—}C\text{——}CO\\ CH_3\\ \text{Campher}\end{matrix}.$$

[1] BREDT, Ber. 26, 3048 (1893).
[2] KÖNIGS u. HÖRLIN, Ber. 26, 811, 2044 (1893).
[3] KÖNIGS, Ber. 26, 2337 (1893).
[4] KACHLER, Ann. 159, 286 (1871).
[5] BREDT, l. c.

Eine wesentliche Stütze erhielt diese Interpretation durch die Synthese der Camphoronsäure von Perkin jr.[1] (vgl. S. 1018—1019).

Die Campherformel von Bredt hat aber noch in allerneuester Zeit Anfechtung gefunden, da sie mit einigen Umwandlungsprodukten des Camphers in Widerspruch zu stehen scheint.

Das Oxim des Camphers z. B. geht nämlich bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in eine ungesättigte Säure — die Campholensäure — über, von der Thiel[2] zuerst nachwies, dass sie noch einen ringförmigen Complex im Molekül enthalte. Diese Säure wurde von Bredt folgendermassen formulirt:

CH
H_2C — CH — CH_2
$CH_3 \cdot C \cdot CH_3$,
HC = C — COOH
CH_3

wie später eingehend begründet wurde. Nun hatten aber Béhal[3] und Tiemann[4] entdeckt, dass bei dieser partiellen Aufspaltung des Campherrings noch eine zweite isomere ungesättigte Säure — die β-Campholensäure — entstehen kann, deren Formel durch die Ergebnisse der Oxydation mit Sicherheit als dem Schema:

H_2C ——— $C \cdot CH_2 \cdot COOH$
CH_3
H_2C — C — $C \cdot CH_3$
CH_3

entsprechend bewiesen worden ist und demnach die Seitenketten in anderer Vertheilung am Fünfkohlenstoffring enthält, als die α-Campholensäure-Formel. Die Körper der α-Campholensäure-Reihe gehen in solche der β-Campholensäure-Reihe durch Einwirkung von concentrirten Säuren Säuren über. Während diese Uebergänge anfänglich auf Verschiebung einer Doppelbindung zurückgeführt wurden, wies Bredt[5] darauf hin, dass sie entsprechend den obigen Formeln als Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes gedeutet werden müssen, nachdem sich Wagner[6] schon früher in ähnlichem Sinne ausgesprochen hatte.

Analoge Verhältnisse findet man bei der Umwandlung der Camphersäure über die α-Campholytsäure[7] in die β-Campholytsäure (Isolauronol-

[1] Perkin u. J. F. Thorpe, Chem. Centralbl. **1897 I**, 813.
[2] Thiel, Ber. **26**, 922 (1893).
[3] Béhal, Compt. rend. **120**, 927 (1895).
[4] Tiemann, Ber. **28**, 1087 (1895).
[5] Bredt, Ann. **314**, 369 (1901).
[6] Wagner, Ber. **32**, 2082, Anm. (1899).
[7] Tiemann, Kerschbaum u. Tigges, Ber. **33**, 2935 (1900).

säure), welch' letztere von Königs entdeckt und deren Formel von Blanc[1] begründet wurde:

Camphersäure → α-Campholytsäure → Isolauronolsäure (β-Campholytsäure)

Diese sonderbaren Uebergänge verloren an Befremdlichkeit, als Lapworth[2], Blaise und Blanc[3] darauf hinwiesen, dass sie mit gewissen Umlagerungen verglichen werden können, welche längst in der Fettreihe — nämlich in der Gruppe der Pinakoline — bekannt und hier sicher constatirt sind. Danach erscheint — wenn man zunächst eine Wasseranlagerung an die doppelte Bindung der α-Campholensäure bezw. α-Campholytsäure annimmt — die β-Campholensäure bezw. Isolauronolsäure als das Produkt einer ähnlichen Umlagerung der α-Campholensäure bezw. α-Campholytsäure, wie sie sich bei der Bildung des symmetrischen Tetramethyläthylens aus Pinakolinalkohol abspielt.

Das Princip der Pinakonumlagerung besteht darin, dass bei Verbindungen mit tertiärem Kohlenstoffatom leicht ein Platzwechsel zwischen einer Methyl- und einer Hydroxyl-Gruppe (bezw. Halogengruppe) unter Wasserabspaltung stattfindet (vgl. Bd. I, S. 419 u. 565). Der Vorgang ist reversibel[4] und kann in den zwei Phasen verlaufend gedacht werden:

I Pinakon → Zwischenglied → Pinakolin

und

II Pinakolinalkohol → Zwischenglied → Tetramethyläthylen

---

[1] Blanc, Bull. [3] **19**, 350 (1898).

[2] Lapworth, Report of the 70. Meeting of the British Association (Bradford), S. 299 (1900). Chem. News. **82**, 197 (1900). Journ. Soc. **77**, 1057 (1900).

[3] Blaise u. Blanc, Bull. [3] **23**, 167 (1900). — Blanc, Bull. [3] **25**, 73 (1901).

[4] Vgl. Bd. II, Th. II, S. 289 Anm.

Es ist nun leicht ersichtlich, dass man durch Uebertragung dieser Erfahrungen auf die Camphergruppe zu einer ganz entsprechenden Deutung, z. B. für die Umlagerung von *α*-Campholensäure in *β*-Campholensäure, gelangen kann:

```
CH₂───CH───CH₂·CO₂H              CH₂───CH───CH₂·CO₂H
│      │                         │      │
│ CH₃─C─CH₃          ──→         │ CH₃─C─CH₃ ↖        ──→
│      │                         │      │      ))
CH═══C                           CH₂───C·OH ↙
       │                                │
       CH₃                              CH₃
  α-Campholensäure                Erstes Zwischenglied

CH₂───CH───CH₂·CO₂H              CH₂───C───CH₂·CO₂H
│      │                         │      ‖
│ CH₃─C·OH           ──→         │ CH₃─C                .
│      │                         │      │
CH₂───C───CH₃                    CH₂───C───CH₃
       │                                │
       CH₃                              CH₃
Zweites Zwischenglied            β-Campholensäure
```

Man hat zur Erklärung der Pinakolinumlagerung die Bildung eines Trimethylenrings unter Wasserabspaltung als Zwischenprodukt angenommen [1]:

```
CH₃  OH                       CH₃  OH
  \  /                          \  /
   C─CH₃                          C
   |              ──→             | >CH₂ + H₂O,
   C·OH                           C
  /  \                          /  \
CH₃  CH₃                      CH₃  CH₃
```

um die merkwürdige Wanderung der Methylgruppen zu erklären. Da indessen derartige Zwischenprodukte niemals isolirt wurden, sind solche Theorien bisher ohne praktische Bedeutung.

Diese eigenthümliche Atomverschiebung tritt sehr häufig bei dem Abbau der bicyclischen Terpenkörper ein und hat, da man sie früher nicht berücksichtigte, zu den mannigfachsten Differenzen Anlass gegeben. Ein klassisches Beispiel hierfür bietet der Streit über die Constitution des Pinens (vgl. S. 993ff.).

Man soll aber stets im Auge behalten, dass die eben entwickelte Anschauung noch nicht genau bewiesen wurde und nur ein Versuch ist, die Thatsachen, welche beim Abbau der bicyclischen Terpenderivate beobachtet worden sind, mit bekannten Reactionen in Analogie zu bringen.

Systematik und Nomenclatur.

Für die Anordnung des Gebietes der polycyclischen Terpene ist die Eintheilung in drei Hauptgruppen schon früher (S. 780—782) gegeben. Innerhalb dieser Hauptgruppen behält man zweckmässig die analoge Reihenfolge bei, wie im vorigen Kapitel bei den monocyclischen Terpenkörpern, und stellt mithin die gesättigten Ketone an die Spitze.

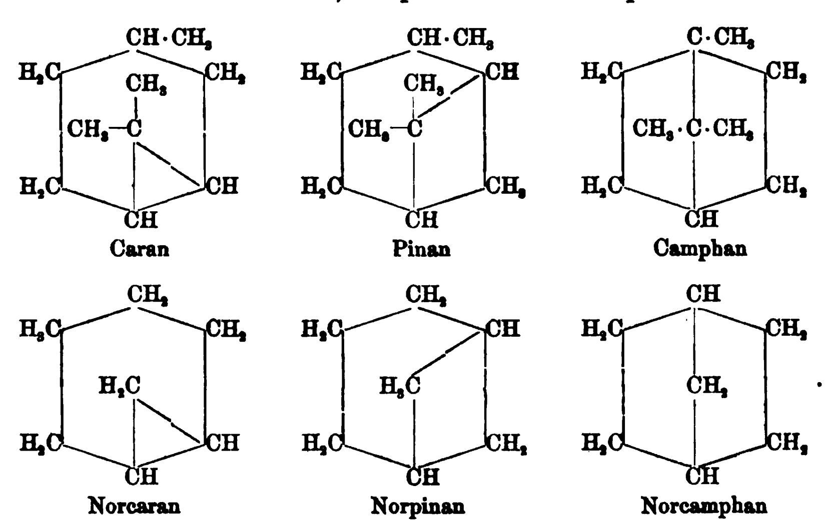
[1] Klinger u. Lonnes, Ber. 29, 2160 (1896). — Zelinsky, Ber. 34, 3251 Anm. (1901).

A. **Combination von Hexamethylen mit Trimethylen. Carangruppe,** gesättigtes Keton: das Caron (Caranon). Nebengruppe: Thujon, Sabinol.

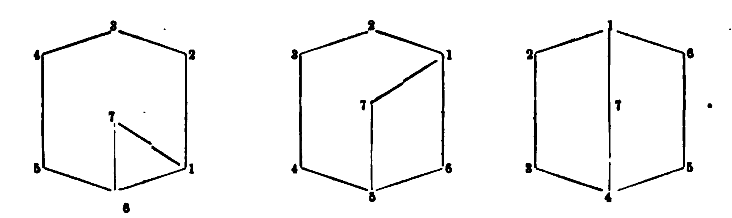
B. **Combination von Hexamethylen mit Tetramethylen. Pinangruppe,** gesättigtes Keton: das Pinocamphon (Pinanon).

C. **Combination von Hexamethylen mit Pentamethylen. Camphangruppe,** gesättigte Ketone: der Campher (Camphanon) und das Fenchon.

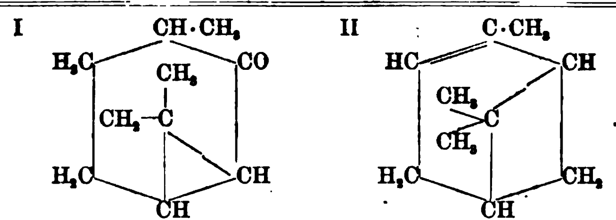
Die dem Caran, Pinan und Camphan zu Grunde liegenden methylfreien, bislang noch unbekannten Kohlenwasserstoffe, deren Formeln man erhält, wenn man die Methylgruppen durch Wasserstoff ersetzt, bezeichnet man als Norcaran, Norpinan und Norcamphan:



Für die Stellungsbezeichnung kann man die Formeln der letzteren Kohlenwasserstoffe in der Weise nummeriren, dass man an einem der tertiären Kohlenwasserstoffe mit 1 zu zählen beginnt, zuerst die Kohlenstoffatome des Hexamethylenrings und dann dasjenige Kohlenstoffatom, welches die Brücke bildet, beziffert:



Danach wäre das Caron (Formel I auf S. 970): *3.7.7-Trimethylnorcaranon* (*2*), das Pinen (Formel II): *2.7.7-Trimethylnorpinen* (*2*)



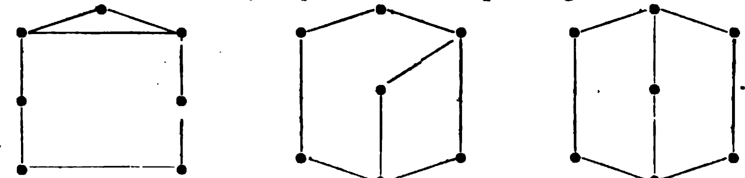
Diese auf die Trivialnamen einiger besonders wichtiger Vertreter sich stützende Nomenclatur ist zur Zeit für die polycyclischen Terpen-Verbindungen vollständig ausreichend, für die fortschreitende Entwickelung der Chemie der Campherarten aber kaum allgemein genug, da vorauszusehen ist, dass auch andere Ringsysteme als diejenigen, welche als typisch aufgeführt wurden, sei es in natürlichen Verbindungen existiren, sei es synthetisch gewonnen werden können.

Diesem Uebelstand hat Baeyer[1] abgeholfen, indem er eine Systematik und Nomenclatur für die bicyclischen Verbindungen ausarbeitete, deren Princip hier kurz dargelegt werden soll. Indessen ist dieselbe im speciellen Theil dieses Abschnitts aus den angegebenen Gründen noch nicht durchgehends angewendet worden.

Jeder bicyclische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre Kohlenstoffatome, die dreimal — entweder direct oder durch zwischengelagerte Atome (Brücken) — mit einander verbunden sind.

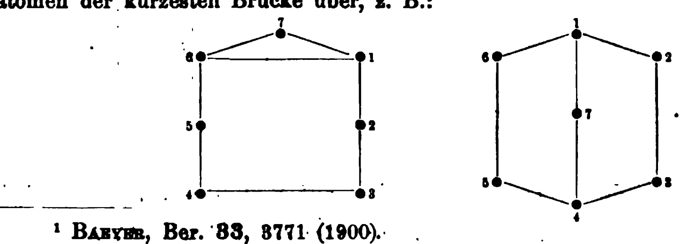
Die Zahl 0 bedeutet nun die directe Verbindung der beiden tertiären Atome, die Zahl 1, 2 u. s. w. die Zwischenlagerung eines Atoms, zweier Atome u. s. w. Aus diesen, in einer eckigen Klammer vereinigten Zahlen wird die „Charakteristik" des Kohlenwasserstoffs zusammengestellt, welche anzeigt, durch welcherlei Brücken die beiden tertiären Kohlenstoffatome verknüpft sind.

Der Name des Kohlenwasserstoffs selbst wird unter Voranstellung des Wortelements: „Bicyclo" abgeleitet von der Anzahl Kohlenstoffatome, welche an der Ringbildung direct betheiligt sind. Der Kohlenwasserstoff mit fünf ringförmig gebundenen Kohlenstoffatomen wird also Bicyclopentan, der mit sieben Bicycloheptan genannt. Darnach werden das Norcaran, Norpinan und Norcamphan folgendermassen bezeichnet:



Bicyclo [0.1.4]-heptan Bicyclo [1.1.3]-heptan Bicyclo [1.2.2]-heptan

Die Nummerirung beginnt an einem tertiären Kohlenstoffatom, geht erst im weiteren dann im engeren Kreise herum und springt zuletzt zu den Kohlenstoffatomen der kürzesten Brücke über, z. B.:



[1] Baeyer, Ber. 33, 3771 (1900).

A. Carangruppe.

Der einzige Vertreter der polycyclischen Terpenkörper, welcher bisher synthetisch aus einem monocyclischen Terpenderivat durch intramolekularen Ringschluss bereitet werden kann, und dessen Constitution auch exact bewiesen wurde, ist das Caron.

Das **Caron**[1], *3.7.7-Trimethyl-Bicyclo*[*0.1.4*]*-heptanon*(*2*), entsteht aus dem Hydrobromdihydrocarvon, *8-Brommenthanon*(*2*), (vgl. S. 924) durch Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge unter Bromwasserstoffabspaltung:

CH·CH₃ / H₂C, CO / H₂C, CH₂ / CH·CBr(CH₃)₂ ⟶ CH·CH₃ / H₂C, CO / H₂C, CH / CH — C(CH₃)₂

8-Brommenthanon(*2*) — Caron

In natürlichen Produkten wurde es bisher nicht aufgefunden.

Das Caron ist ein nach Campher und Pfefferminz riechendes farbloses Oel, welches ungefähr bei 210° siedet; der Siedepunkt ist nicht scharf, weil es sich beim Sieden in das isomere, höher siedende Carvenon (S. 924) umlagert. Es ist optisch-activ im Sinne des Brommenthanons, aus welchem es dargestellt wurde. Die höchsten Drehungen, welche beobachtet wurden, betrugen $[\alpha]_D = +173\cdot8°$ und $-169\cdot5°$; spec. Gewicht: 0·9567 bei 20°. Mit Bisulfit verbindet es sich nicht.

Sehr interessant sind die Umwandlungen des Carons. Wie bereits im allgemeinen Theil dieses Kapitels (S. 960ff.) auseinandergesetzt wurde, tritt sehr leicht eine Aufspaltung des Trimethylenrings ein, die nach verschiedener Richtung hin erfolgen kann, so dass Derivate des p- oder m-Menthans entstehen. Beim Erhitzen für sich geht das Caron in das Carvenon, *Δ^3-p-Menthenon*(*2*), über:

CH·CH₃ / H₂C, CO / H₂C, CH / CH — C(CH₃)₂ ⟶ CH·CH₃ / H₂C, CO / H₂C, CH / C—CH(CH₃)₂

Ebenso wird durch Bromwasserstoff der Trimethylenring gesprengt und das *8-Brommenthanon*(*2*) zurückgebildet, während bei Einwirkung von Schwefelsäure eine Aufnahme von Wasser stattfindet und *8-Oxymenthanon*(*2*) entsteht:

---

[1] Baeyer, Ber. **27**, 1915 (1894); **28**, 639, 1586 (1895); **29**, 3 (1896). — Baeyer u. Ipatiew, Ber. **29**, 2796 (1896). — Baeyer u. Villiger, Ber. **31**, 1401, 2067 (1898). — Wagner, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 95 (1896). — Kondakow u. Gorbunow, J. pr. [2] **56**, 256 (1897). — Brühl, Ber. **32**, 1222 (1899).

CH·CH$_3$ / H$_2$C, CO / H$_2$C, CH / HC—C<CH$_3$, CH$_3$ ⟶ CH·CH$_3$ / H$_2$C, CO / H$_2$C, CH$_2$ / CH / CBr / CH$_3$, CH$_3$ und CH·CH$_3$ / H$_2$C, CO / H$_2$C, CH$_2$ / CH / C·OH / CH$_3$, CH$_3$.

Aehnliche Vorgänge finden statt bei der Reduction des Carvons, welche zum Tetrahydrocarvon [*Menthanon*(2)] führt[1], und bei der Einwirkung von Orthoameisenester und Natrium auf Caron, welche die Oxymethylenverbindung des *p-Menthanons*(2) entstehen lässt.

Eine Umwandlung des Carons in Derivate des Meta-Menthans tritt bei folgenden Processen ein.

Das Oxim des Carons, dessen inactive Form bei 77—79° schmilzt (die optisch-activen Modificationen sind Oele), lässt sich zu einem gesättigten Amin, dem **Carylamin** $C_{10}H_{17}·NH_2$ reduciren. Wird die alkoholische Lösung des Carylamins mit Salzsäuregas gesättigt, so lagert es sich in ein isomeres ungesättigtes Amin, das Vestrylamin, um (vgl. S. 958). Das salzsaure Vestrylamin spaltet bei der trockenen Destillation Salmiak ab und liefert einen inactiven, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Carvestren, welches sich zum Metacymol mittelst Brom (vgl. S. 884) abbauen lässt:

CH·CH$_3$ / H$_2$C, CH·NH$_2$ / H$_2$C, CH / HC—C<CH$_3$, CH$_3$ ⟶ CH·CH$_3$ / H$_2$C, CH·NH$_2$ / H$_2$C, CH·C(=CH$_2$)CH$_3$ / CH$_2$ ⟶ C·CH$_3$ / H$_2$C, CH / H$_2$C, CH·C(=CH$_2$)CH$_3$ / CH$_2$.

Carylamin Vestrylamin Carvestren

Die Constitution des Carons geht einerseits aus seiner Synthese und seinen Umwandlungsprodukten, andererseits aus den Ergebnissen der Oxydation hervor. Bei letzterer entsteht, wie S. 961 kurz erwähnt wurde, die Dimethyltrimethylendicarbonsäure oder Caronsäure[1], welche in einer cis- und einer trans-Form vom Schmelzpunkt 176° bezw. 213° isolirt wurde:

CH·CH$_3$ / H$_2$C, CO / H$_2$C, CH / HC—C<CH$_3$, CH$_3$ ⟶ COOH / CH / COOH—CH—C<CH$_3$, CH$_3$.

Caronsäure

Die Constitution dieser Säure ist durch die Synthese von Perkin jr. und Thorpe[2]

[1] Baeyer u. Ipatiew, Ber. **29**, 2796 (1896).
[2] Perkin jr. u. Thorpe, Journ. Soc. **75**, 48 (1899).

bewiesen. Die Caronsäure entsteht bei der Behandlung des neutralen Esters der α-Brom-ββ-Dimethylglutarsäure mit alkoholischem Kali:

$$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CHBr\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \longrightarrow HO_2C\cdot CH\text{—}CH\cdot CO_2H \text{ (verbunden über } C(CH_3)_2\text{)}.$$

In der aliphatischen Reihe kennt man übrigens ein Analogon zur Bildung des Carons aus Brommenthanon, nämlich die Umwandlung des Acetopropylbromids in Acetotrimethylen von LIPP[1] (WAGNER):

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br \longrightarrow CH_3\cdot CO\text{—}CH\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle.$$

Ein ungesättigtes Keton des Carans ist das **Eucarvon**[2], welches auf analogem Wege wie das Caron aus *Δ⁶-8-Brommenthenon(2)* oder Hydrobromcarvon (vgl. S. 939) durch methylalkoholisches Kali gewonnen wird;

$$\text{Hydrobromcarvon} \longrightarrow \text{Eucarvon } (\textit{Carenon}).$$

Hydrobromcarvon: Ring aus C·CH₃, HC, H₂C, CH, CH₂, CO; Seitenkette ·CBr(CH₃)₂ — Eucarvon (*Carenon*): Ring aus C·CH₃, HC, H₂C, HC—C(CH₃)₂—CH, CO

Das Eucarvon hat seinen Namen erhalten, weil es isomer mit dem Carvon ist und beim Eindampfen mit methylalkoholischer Kalilauge eine schöne, intensiv blaue Färbung annimmt.

Obschon die Constitution des Eucarvons bisher nicht exact bewiesen werden konnte — es lässt sich nicht zu der Dimethyltrimethylendicarbonsäure aboxydiren —, kann man aus Analogieschlüssen mit einiger Sicherheit die oben gegebene Constitution annehmen. Eucarvon ist ein stark lichtbrechendes Oel, siedet bei 210° bis 215°, unter 20 mm Druck bei 104—106° und besitzt einen recht charakteristischen, an Pfefferminze erinnernden Geruch. Es ist optisch-inactiv; spec. Gew.: 0·952 bei 20°.

Beim längeren Erhitzen geht Eucarvon glatt in Carvacrol (S. 377) über, eine Umlagerung, die derjenigen des Carons in Carvenon analog ist. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol bildet sich unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff das Dihydroeucarveol

$$C_{10}H_{14}O \longrightarrow C_{10}H_{18}O.$$

Dieser Alkohol, welcher ungesättigt ist, liefert bei der Oxydation mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung (S. 892) ein Keton, das Dihydroeucarvon. Letzteres ist aber, worauf schon S. 961—962 hingewiesen wurde, ein Derivat des Cycloheptens:

---

[1] Ber. **22**, 1207 (1889). — MARSHALL u. PERKIN, Journ. Soc. **59**, 865 (1890).

[2] BAEYER, Ber. **27**, 810, 1922 (1894); **28**, 646 (1895). — BAEYER u. VILLIGER, Ber. **31**, 2068 (1898). — WALLACH u. LÖHR, Ann. **305**, 223 (1899). — KLAGES u. KRAITH, Ber. **32**, 2558 (1899).

$C \cdot CH_3$ / HC CO / H_2C CH / HC—$C<^{CH_3}_{CH_3}$ ⟶ $CH \cdot CH_3$ / H_2C $CH \cdot OH$ / HC CH_2 / HC—$C<^{CH_3}_{CH_3}$ ⟶ $CH \cdot CH_3$ / H_2C CO / HC CH_2 / HC—$C<^{CH_3}_{CH_3}$.

Dihydroeucarveol — Dihydroeucarvon

Bei der Reduction des Eucarvons zu Dihydroeucarveol findet also ausser der Hydrirung der doppelten Bindung und der Ketongruppe eine Sprengung des Trimethylenrings statt. Die Constitution des Dihydroeucarvons wird einerseits durch den Umstand wahrscheinlich gemacht, dass es sich zur as-Dimethylbernsteinsäure oxydiren lässt. Andererseits kann dieses Keton über das Hydrojodid seines Oxims zu einem gesättigten Keton, dem Tetrahydroeucarvon, reducirt werden, welch' letzteres durch Permanganat in Dimethyladipinsäure übergeführt wird. Die Bildung dieser Säure lässt mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein eines Siebenrings schliessen:

$CH \cdot CH_3$ / H_2C CO / HC CH_2 / HC—$C<^{CH_3}_{CH_3}$ ⟶ $CH \cdot CH_3$ / H_2C $C{=}NOH$ / H_2C CH_2 / JHC—$C<^{CH_3}_{CH_3}$ ⟶ $CH \cdot CH_3$ / H_2C CO / H_2C CH_2 / H_2C—$C<^{CH_3}_{CH_3}$

Dihydroeucarvon — Hydrojodid des Oxims — Tetrahydroeucarvon

↓ $COOH$ / CH_2 / $HOOC$—$C<^{CH_3}_{CH_3}$ — as-Dimethylbernsteinsäure

↓ HO_2C CO_2H / H_2C CH_2 / H_2C—$C<^{CH_3}_{CH_3}$ — Dimethyladipinsäure.

Zur Charakteristik des Eucarvons[1] mag noch bemerkt werden, dass es sich mit einem Molekül Benzaldehyd zu einer Benzalverbindung $C_{10}H_{12}O:CH \cdot C_6H_5$, Schmelzpunkt 112—113°, condensirt, deren Bildung im Gegensatz zur oben entwickelten, keine der Carboxylgruppe benachbarte Methylengruppe aufweisenden Formel zu stehen scheint. Das Eucarvoxim $C_{10}H_{14}:NOH$ liefert bei der Reduction eine Base $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$, das Dihydroeucarvylamin, deren Constitution noch nicht genauer aufgeklärt ist.

Gruppe des Thujons, Tanacetons und Sabinols.

Im Anschluss an das Caron kann ein Keton $C_{10}H_{16}O$, das **Thujon** oder **Tanaceton**, behandelt werden, in dem neuerdings ebenfalls ein Trimethylenring angenommen wird und dessen Umwandlungen auch in

[1] Wallach u. Löhr, Ann. 305, 237 (1899).

gewisser Weise an diejenigen des Carons erinnern. Indessen ist die durch die Formel:

$$\begin{array}{c} CH\cdot CH_3 \\ OC \quad\quad CH \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ C\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

ausgedrückte Constitution noch nicht exact bewiesen.

Das Thujon[1] fand WALLACH neben l-Fenchon (vgl. S. 1029) im Thujaöl; es ist identisch mit dem Tanaceton, welches von SEMMLER aus Rainfarnöl (*Tanacetum vulgare*) und einigen anderen Ölen isolirt wurde. Die Verbindung war schon von anderen Forschern vorher beobachtet und mit verschiedenen Namen belegt worden; genauere Charakterisierung fand sie indess erst in den Untersuchungen von SEMMLER und WALLACH.

Das Keton ist in ziemlich reinem Zustande im Artemisiaöl und Rainfarnöl enthalten und kann daraus durch seine Natriumbisulfitverbindung abgeschieden werden. Es bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel, dessen Siedepunkt bei 200—201° (84—85° unter 13 mm Druck) liegt. Spec. Gewicht bei 20°: 0·9126; $n_D = 1\cdot4522$ bei 20°. Das Thujon ist rechtsdrehend.

Die physikalischen Constanten sprechen dafür, dass das Thujon eine gesättigte Verbindung ist, während das Verhalten gegen Brom und Permanganat auf das Vorhandensein einer Doppelbindung schliessen lässt. Trotzdem scheint jetzt allgemein angenommen zu werden, dass im Thujon eine Kernbindung[2] enthalten ist.

Das Thujon liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 171—172° und ein Oxim vom Schmelzpunkt 54—55°, welches sich einerseits in Cymidin $C_{10}H_{15}N$:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!> CH\text{–}\langle\text{ring}\rangle\text{–}CH_3,\quad NH_2$$

umlagern, andererseits zu einem Amin, dem Thujylamin $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$, reduciren lässt. Durch Brom wird Thujon in ein Tribromderivat[3] — das sogenannte **Thujontribromid** $C_{10}H_{13}OBr_3$ — übergeführt, welches bei 121—122° schmilzt und sich zur Charakterisirung des Ketons sehr gut eignet. Dieses Tribromid wird durch Natrium-

[1] SCHWEIZER, Ann. **52**, 398 (1844). — BEILSTEIN u. KUPFER, Ann. **170**, 290 (1873). — BRUYLANTS, Ber. **11**, 449 (1878). — JAHNS, Arch. f. Pharm. **221**, 748 (1883). — WALLACH, Ann. **272**, 109 (1893); **275**, 164 (1893); **277**, 159 (1893); **279**, 383 (1894); **286**, 90 (1895). Ber. **28**, 33, 1955 (1895). — SEMMLER, Ber. **25**, 3343, 3513 (1892); **27**, 897 (1894); **33**, 275, 1462, 2454 (1900). — BAEYER, Ber. **27**, 1923 (1894). — TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **28**, 2136 (1895); **30**, 429 (1897); **31**, 2311 (1898). — GILDEMEISTER u. HOFMANN: Die ätherischen Oele, S. 281 (Berlin 1899). — BRÜHL, Ber. **32**, 1222 (1899). — CHARABOT, Compt. rend. **130**, 923 (1900). Ann. ch. [7] **21**, 266 (1900). — FROMM u. HILDEBRANDT, Chem. Centralbl. **1901 II**, 1273.

[2] WAGNER u. ERTSCHIKOWSKI, Ber. **29**, 885 (1896). — TSCHUGAEFF, Ber. **33**, 3118 (1900).

[3] WALLACH, Ann. **275**, 179 (1893).

methylat in ein aromatisches Phenol — wahrscheinlich **Methoxybromcarvacrol** — umgewandelt:

$$C_{10}H_{13}OBr_3 + 2NaO \cdot CH_3 = 2NaBr + CH_3 \cdot OH + C_{10}H_{11}Br(OH)(O \cdot CH_3).$$

Bei der Reduction nimmt das Thujon zwei Wasserstoffatome auf und geht in einen gesättigten Alkohol über — den **Thujylalkohol** (Tanacetylalkohol $C_{10}H_{17} \cdot OH$), der auch in natürlichen Oelen aufgefunden wurde[1].

Abbau des Thujons durch Oxydation. Permanganat erzeugt aus dem Keton zwei isomere Ketonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$, die sogenannten α- und **β-Thujaketonsäuren**[2] oder α- und **β-Tanacetketonsäuren**[3]. Die β-Säure ist ein Umlagerungsprodukt der α-Säure. Beide Ketonsäuren geben bei der trockenen Destillation ein und dasselbe Keton $C_9H_{16}O$, welches vielleicht ein Homologes des Methylheptenons ist (vgl. S. 746—747) und bei der Behandlung mit Brom und Alkali zwei isomere Dicarbonsäuren, die α- und **β-Tanacetogendicarbonsäure** $C_9H_{14}O_4$; die α-Dicarbonsäure ist gesättigt, die β-Dicarbonsäure ungesättigt. Hieraus geht zunächst hervor, dass die Säuren der α-Reihe noch cyclischer Natur sind, während die der β-Reihe eine offene Kette besitzen, und man kann daraus schliessen, dass im Thujon selbst ein bicyclischer Atomcomplex enthalten ist.

Die Constitution der α-Dicarbonsäure ist noch recht wenig aufgeklärt; sie giebt beim Schmelzen mit Alkali Isopropylbernsteinsäure und beim Erhitzen für sich auf 200—240° γδ-Isooktensäure[4]. Dagegen ist die Natur der Säuren der β-Reihe ziemlich klar. Die β-Tanacetketonsäure wird nämlich durch Permanganat zu ω-Dimethylacetonylaceton und dementsprechend die zugehörige β-Tanacetogendicarbonsäure zu ω-Dimethyllävulinsäure[5] [*2-Methylhexanon-(3)-säure(6)*] oxydirt. Diese Resultate lassen sich folgendermassen deuten:

$$\begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH \cdot C\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown CO \cdot CH_3\\ \diagdown CH \cdot COOH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH \cdot C\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown COOH\\ \diagdown CH \cdot COOH\end{array}$$

β-Tanacetketonsäure ↓ — β-Tanacetogendicarbonsäure ↓

$$\begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH \cdot CO\diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown CO \cdot CH_3 \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH \cdot CO\diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown COOH \cdot$$

ω-Dimethylacetonylaceton — ω-Dimethyllävulinsäure

Auf Grund dieser Auffassung der Säuren der β-Reihe haben Tiemann und Semmler[6] die folgenden Formeln für die Säuren der α-Reihe abgeleitet:

$$\begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH \cdot C\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_2 - CH - CO \cdot CH_3\\ \diagdown CH_2 \cdot COOH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH \cdot C\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_2 - CH \cdot COOH\\ \diagdown CH_2 \cdot COOH\end{array}$$

α-Tanacetketonsäure — α-Tanacetogendicarbonsäure

und das Thujon selbst danach formulirt:

---

[1] Schimmel & Co., Bericht vom April **1897**, S. 52. — Charabot, Compt. rend. **130**, 923 (1900).

[2] Wallach, Ber. **30**, 423 (1897). Ann. **309**, 21 (1899).

[3] Tiemann u. Semmler, Ber. **30**, 429 (1897).

[4] Fromm u. Lischke, Ber. **33**, 1192 (1900).

[5] Tiemann u. Semmler, Ber. **31**, 2311 (1898).

[6] Tiemann u. Semmler, Ber. **30**, 429 (1897). — Semmler, Ber. **33**, 275, 2454 (1900).

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C\!\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH \\ \diagdown CH_2\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3\,.$$

Recht wenig lässt sich damit aber die Bildung der $\gamma\delta$-Isooktensäure, deren Constitution FROMM wahrscheinlich gemacht hat, aus α-Tanacetogendicarbonsäure vereinigen:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C\!\begin{matrix}\diagup CH_2-CH\cdot COOH \\ \diagdown CH_2\cdot COOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}}\,.$$

α-Tanacetogendicarbonsäure — $\gamma\delta$-Isooktensäure

Die vorliegenden Arbeiten haben die Chemie des Thujons sehr wesentlich der Aufklärung nahe gebracht, indessen scheinen wohl noch nicht alle Zweifel ausgeschlossen. Es wäre vielmehr möglich, dass die α- zur β-Thujaketonsäure in ähnlichen Beziehungen stände, wie die α-Pinonsäure zur Isoketocamphersäure (vgl. S. 993 ff.); d. h. vielleicht findet bei dem Uebergang der α-Säure in die β-Säure eine Umlagerung des Kohlenstoffskeletts statt, eine Anschauung, die bisher nur wenig Ausdruck gefunden hat[1].

Umwandlungen des Thujons. Wird das Thujon auf 280° erhitzt, so lagert es sich theilweise in ein ungesättigtes, monocyclisches Keton $C_{10}H_{16}O$, das Carvotanaceton um, dessen Constitution genau festgestellt wurde (vgl. S. 926). Bei Zugrundelegung der SEMMLER'schen Thujonformel erklärt sich diese Umlagerung ähnlich wie diejenige des Carons in Carvenon[2]:

Caron: $CH\cdot CH_3$; H_2C, CO; H_2C, CH; $CH{-}C(CH_3)_2$ → Carvenon: $CH\cdot CH_3$; H_2C, CO; H_2C, CH; $C\cdot CH(CH_3)_2$; Thujon: $CH\cdot CH_3$; OC, CH; H_2C, CH_2; $C\cdot CH(CH_3)_2$ → Carvotanaceton: $C\cdot CH_3$; OC, CH; H_2C, CH_2; $CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, das **Isothujon**[3] (WALLACH); dieses enthält nach SEMMLER aber den Cyclopentenring und ist aus Thujon unter Sprengung des Trimethylenrings entstanden:

Thujon: $CH\cdot CH_3$; OC, CH; H_2C, CH_2; $C\cdot CH(CH_3)_2$ ⟶ Isothujon: $C\cdot CH_3$; CO, $C{-}CH_3$; H_2C; $CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Isothujon

Das Isothujon ist ein $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton, da es bei der Reduction unter Aufnahme von 4 H-Atomen in einen gesättigten secundären Alkohol $C_{10}H_{20}O$ über-

[1] Vgl. WAGNER, l. c.
[2] SEMMLER, Ber. 33, 2454 (1900). — HARRIES u. STIRM, Ber. 34, 1934 (1901).
[3] WALLACH, Ann. 286, 101 (1895). Ber. 28, 1955 (1895); 30, 426 (1897). — SEMMLER, Ber. 33, 275 (1900).

geht, der aber weder mit *Menthanol (2)* noch *Menthanol (3)* identisch ist (vgl. S. 902). Diese **„Thujamenthol“** genannte Verbindung liefert bei der Oxydation mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung ein Keton $C_{10}H_{18}O$, das **Thujamenthon** (Siedepunkt 208—209°; spec. Gew. 0·897 bei 20°; $n_D = 1·44708$ bei 20°; Schmelzpunkt des Oxims 95—96°).

Bei der Oxydation des Isothujons mit Permanganat entsteht ein Ketolacton[1] $C_{10}H_{16}O_3$ und eine Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$. Letztere giebt mit alkalischer Bromlösung Isopropylbernsteinsäure und ist daher wahrscheinlich als Isopropyllävulinsäure anzusprechen:

C·CH₃ / OC / C·CH₃ / H₂C / CH·CH(CH₃)₂ → CO·CH₃ / CO·O·C·CH₃ / CH₂—CH·CH(CH₃)₂ → COOH CO·CH₃ / CH₂——CH·CH(CH₃)₂ .

Isothujon — Ketolacton — Isopropyllävulinsäure

Ein ungesättigter Abkömmling des dem Thujon zugehörigen secundären Alkohols — des Thujylalkohols (S. 976) — ist das **Sabinol**[2] $C_{10}H_{15}·OH$, welches von FROMM im Oleum Sabinae oder Sadebaumöl als Essigester nachgewiesen wurde.

Das Sabinol ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch, siedet bei 208° bis 209° und besitzt das spec. Gew. 0·9432 bei 20°; $n_D = 1·488$.

Durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol wird Sabinol in Thujylalkohol unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen übergeführt. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht zuerst ein dreiwerthiger Alkohol — das Sabinolglycerin $C_{10}H_{15}(OH)_3$ —, welcher mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Wasser Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ liefert. Bei stärkerer Oxydation erhält man aus Sabinol die α-Tanacetogendicarbonsäure, die auch aus Thujon gewonnen wurde (vgl. S. 976).

Aus diesen Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass Sabinol ein ungesättigter Thujylalkohol folgender Constitution ist (SEMMLER):

COOH / HC / COOH / H₂C / CH₂ / C·CH(CH₃)₂ ← C═CH₂ / HC / CH·OH / H₂C / CH₂ / C·CH(CH₃)₂ → CH—CH₃ / HC / CH·OH / H₂C / CH₂ / C·CH(CH₃)₂

α-Tanacetogendicarbonsäure — Sabinol — Thujylalkohol

Die Umwandlung des Sabinolglycerins in Cuminalkohol erklärt sich dann folgendermassen:

C(OH)·CH₂·OH / HC / CH·OH / H₂C / CH₂ / C·CH(CH₃)₂ → CH₂·OH / CH(CH₃)₂

Sabinolglycerin — Cuminalkohol

---

[1] WALLACH, Ber. 30, 427 (1897). — SEMMLER, l. c.

[2] SCHIMMEL u. Co., Bericht vom Oct. 1895, 39. — FROMM, Ber. 31, 2025 (1898). — FROMM u. LISCHKE, Ber. 33, 1192 (1900). — SEMMLER, Ber. 33, 1459 (1900).

Bei der Reduction des Thujonoxims entsteht das Thujylamin $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$, dessen salzsaures Salz in Salmiak und einen Kohlenwasserstoff[1] $C_{10}H_{16}$ zerfällt, der aber nicht mehr das Kohlenstoffgerüst des Thujons enthält. Auf seine Existenz wurde bereits bei Besprechung der Menthadiëne (vgl. S. 957) hingewiesen.

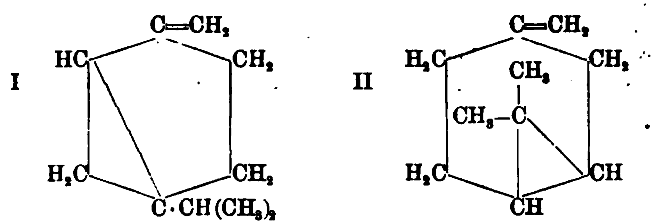
Indessen gelingt es nach TSCHUGAEFF auf einem anderen Wege, aus dem Thujon bezw. Thujylalkohol einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Wasserabspaltung zu bereiten, der anscheinend noch das bicyclische System des Thujons besitzt. Man stellt nämlich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Methyljodid auf die Natriumverbindung des Thujylalkohols den Thujylxanthogensäuremethylester dar und unterwirft diesen der trockenen Destillation (vgl. S. 793):

$$C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3 = C_{10}H_{16} + HO\cdot CS\cdot S\cdot CH_3 .$$

Das so gewonnene **Thujen**[2] besitzt einen an Thuja und Tanne erinnernden Geruch und bildet eine leichtbewegliche Flüssigkeit, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich von den anderen Terpenen unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt bei 151—152,5°; es dreht schwach nach links: $[\alpha]_D = -4°\cdot 28'$; spec. Gew.: 0·8275 bei 20°; Refractionsindex $n_D = 1\cdot 45042$ bei 20°. Aus den beiden letzten Constanten berechnet sich die Molecularrefraction: $MR = 44\cdot 21$, während die Theorie für ein bicyclisches Terpen 43·54 verlangt. Ähnliche Überschüsse über die berechneten Werte weisen die Molecularrefractionen anderer Verbindungen der Thujongruppe auf; vielleicht ist dies zurückzuführen auf das Vorhandensein eines Trimethylenrings.

Im Oleum sabinae findet sich neben dem Sabinol zu ca. 30% ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das **Sabinen**[3], der zum Sabinol und zum Thujon in naher Beziehung steht. Er siedet bei 162—166°, besitzt das spec. Gew. 0·840, den Brechungsindex $n_D = 1\cdot 466$ und ist rechtsdrehend.

Dem Sabinen kommt wahrscheinlich eine der beiden Constitutionsformeln zu:



Durch Oxydation mit Permanganat nimmt es nämlich zwei Hydroxylgruppen auf und liefert das **Sabinenglykol** $C_{10}H_{18}O_2$, welches bei der Behandlung mit ver-

[1] SEMMLER, Ber. **25**, 3345 (1892). — WALLACH, Ann. **286**, 99 (1895). — TSCHUGAEFF, Ber. **33**, 3118 (1900).

[2] TSCHUGAEFF, Ber. **33**, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901).

[3] DUMAS, Ann. **15**, 159 (1835). — FROMM, Ber. **33**, 1192 (1900). — SEMMLER, Ber. **33**, 1463 (1900).

dünnten Säuren in **Dihydrocuminalkohol** $C_{10}H_{16}O$ unter Wasserabspaltung übergeht. Aus der Bildung des Dihydrocuminalkohols folgt, dass die doppelte Bindung ebenso wie beim Sabinol (vgl. S. 978) in der Methylseitenkette sich befindet. Neben dem Sabinenglykol bildet sich bei der Oxydation noch die **Sabinensäure** $C_{10}H_{16}O_3$. In ihr liegt eine α-Oxysäure vor, da sie bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in ein Keton $C_9H_{14}O$, das **Sabinenketon**, umgewandelt wird. Letzteres ist rechtsdrehend und siedet bei 213°; spec. Gew. 0·945, n_D = 1·4629.

Kürzlich ist im deutschen Salbeiöl ein Kohlenwasserstoff, das sogenannte **Salven**[1], aufgefunden worden, welcher vielleicht den gesättigten Kohlenwasserstoff der Thujonreihe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH \diagup \end{matrix} CH \cdot CH_3 \ .$$

repräsentiert; er siedet bei 142—145°; d^{20}: 0·800; $(n)_D$ = 1·4438.

B. Pinangruppe.

Die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge des bicyclischen Systems aus Hexamethylen und Tetramethylen — des Pinans — besitzen vorläufig noch weniger Bedeutung als in anderen Gebieten der Terpenreihe. Sie wurden bisher nur auf künstlichem Wege aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe Pinen des Terpentinöls gewonnen.

Das gesättigte Keton der Gruppe ist das sogenannte **Pinocamphon**[2]; es besitzt nach Wallach die Formel eines *2.7.7-Trimethylnorpinanons (3)* oder *2.7.7-Trimethyl-Bicyclo [1.1.3]-heptanons (3)*:

CH·CH₃ / OC, CH / CH₃ / CH₃–C / H₂C, CH₂ / CH

und bildet ein bei 212° siedendes Oel. Bezüglich seiner Darstellung muss auf die später bei den Umwandlungen des Nitrosopinens mitgetheilten Thatsachen verwiesen werden (vgl. S. 983—984).

Ein Keton, welches um eine Methylgruppe ärmer ist, stellt das von Baeyer durch Oxydation aus dem Rohpinen bereitete **Nopinon**[3] *7.7-Dimethyl-Bicyclo [1.1.3]-heptanon (2)*:

CO / H₂C, CH / CH₃ / CH₃–C / H₂C, CH₂ / CH

---

[1] Seyler, Ber. **35**, 550 (1902).

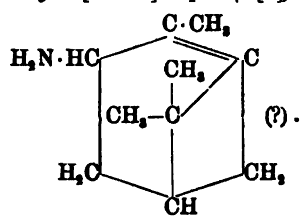
[2] Wallach u. Smythe, Ann. **300**, 286 (1898). — Wallach u. Rojahn, Ann. **313**, 367 (1900).

[3] Baeyer u. Villiger, Ber. **29**, 1928 (1896). — Wallach u. Schäfer, Ann. **313**, 368 (1900).

dar; auch dieses wird später im Anschluss an die Besprechung des Pinens eingehendere Berücksichtigung finden (vgl. S. 998).

Die diesen Ketonen entsprechenden Alkohole und Amine sind noch wenig oder gar nicht untersucht. Ein ungesättigter secundärer Alkohol ist das **Pinenol**[1] $C_{10}H_{15}\cdot OH$, welches durch Einleiten von Stickstoffdioxyd in Pinen entsteht; es lässt sich zu einem Keton $C_{10}H_{14}O$, dem **Pinenon** (Oxim: Schmelzpunkt 89°), oxydiren; die nähere Constitution dieser Verbindung ist aber noch nicht sichergestellt.

Ein ungesättigtes **Amin** dieser Reihe ist das **Pinylamin**[2], wahrscheinlich ein *2.7.7-Trimethyl-3-Amino-Bicyclo-[1.1.3.]-hepten(1[2]):*



Es wird aus Nitrosopinen (S. 983) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen:

$$C_{10}H_{15}\cdot NO + 4H = H_2O + C_{10}H_{15}\cdot NH_2$$

und ist jedenfalls secundärer Natur. Mit Hülfe seines in Wasser schwer löslichen Nitrats lässt es sich leicht in reinem Zustande isoliren und bildet dann ein wasserhelles dickes Oel, welches bei 207—208° siedet und das spec. Gew. 0·943 bei 17° besitzt. Das bei 229—230° schmelzende Chlorhydrat zerfällt bei der Destillation glatt in Salmiak und Cymol. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 125°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Pinylaminnitrat bildet sich ein Alkohol[3] $C_{10}H_{15}\cdot OH$, welcher bei 215—218° siedet und das spec. Gew. 0·978 besitzt; $n_D = 1\cdot49787$ bei 22°. Dieser Alkohol ist secundärer Natur, da er sich zu einem Keton, dem sogenannten **Isocarvon** (Siedepunkt: 222—224°; spec. Gew. 0·989 bei 19°; Brechungsexponent: 1·5067), mit Beckmann'scher Mischung oxydiren lässt. Die Molekularrefraction dieses Ketons spricht dafür, dass es zwei doppelte Bindungen enthält; es ist deshalb wahrscheinlich kein Abkömmling des bicyclischen Pinens mehr; da es sich aber nicht in Carvacrol überführen lässt, so gehört es auch nicht in die p-Menthanreihe. Das Oxim schmilzt bei 98°.

Eine mit dem Pinylamin isomere Base $C_{10}H_{15}\cdot NH_2$, von der indessen noch nicht nachgewiesen ist, ob die Amidogruppe an ein secundäres oder ein tertiäres C-Atom gebunden ist, ist das **Amidoterebenten**[4]. Man gelangt zu ihr von dem Pinen; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pinen entsteht nämlich ein Oel, aus welchem durch Ammoniak ein Körper $C_{10}H_{15}\cdot NO_2$ — das Nitroterebenten (vgl. S. 984) — gebildet wird, welches nun durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das Amidoterebenten entstehen lässt. Diese Base siedet unter 9—13 mm Druck bei 94—97°; ihr Chlorhydrat krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln und ist optisch linksdrehend. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht ein bei 99—100° schmelzendes Pinenphtalimid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\cdot C_{10}H_{15}$.

---

[1] Genvresse, Compt. rend. **130**, 918 (1900). Ann. ch. [7] **20**, 394 (1900).

[2] Wallach u. Lorentz, Ann. **268**, 197 (1892).

[3] Wallach, Ann. **277**, 149 (1893); **279**, 387 (1894).

[4] Pesci u. Betelli, Gazz. chim. **16**, 337 (1886). — Pesci, Chem. Centralbl. **1891** I, 542.

Der wichtigste Vertreter der Pinan-Gruppe ist das **Pinen**, dem jetzt allgemein die Formel eines *2.7.7-Trimethylbicyclo*[1.1.3]-*heptens*(2) zugewiesen wird:

```
              C·CH3
         HC ═══════ CH
          |  CH3    |
          |     >C  |
          |  CH3    |
        H2C ─────── CH2
              CH
```

Das Pinen bildet den Hauptbestandtheil der Terpentinöle, welche als Destillate des Harzsaftes von Pinusarten in den Handel gebracht werden. Ausserdem ist es als Begleiter anderer Terpene in zahlreichen Oelen nachgewiesen worden.

Es dürfte daher angebracht sein, hier einiges über die Herkunft des Terpentinöls und seine Bedeutung für Handel und Gewerbe beizufügen[1]. Das Terpentinöl wird aus dem Harzsaft vieler Coniferenarten, welchen man beim Anritzen der Stämme gewinnt, durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden. Das hierbei zurückbleibende braune, nicht flüchtige Harz bildet das Colophonium oder Geigenharz. Die grösste Menge des Terpentinöls wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und in Südfrankreich gewonnen; die Production in anderen Ländern, wie Russland, steht dagegen weit zurück.

Die Gesammtausfuhr aus Nordamerika betrug im Jahre 1896 ca. 348,000 Fässer (à 150 kg). Die Gesammtzufuhr an den Hauptstapelplätzen der Welt beträgt per Jahr ca. 450,000 Fässer im ungefähren Werthe von 30 Millionen Mark. Das französische Terpentinöl ist im Handel geschätzter als das amerikanische und steht ca. 8—10 Mk. per 100 kg im Preise höher.

Terpentinöl findet ausgedehnte praktische Verwerthung als ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Harze, Lacke und Kautschukarten und als Anreibemittel für Maler- und Anstrich-Farben.

Physiologisch interessant ist, dass nach dem Genusse von Terpentinöl im Harn Veilchengeruch auftritt, eine Thatsache, welche schon den Römerinnen bekannt war. Längeres Einathmen von Terpentinöldämpfen führt eine unangenehme Nierenaffection herbei, die bei den Malern verbreitet ist.

In technischer Beziehung ist das Pinen aus der ganzen Gruppe der mono- und bicyclischen Terpenkörper der wichtigste Vertreter, während es in wissenschaftlicher Hinsicht mindestens das gleiche Interesse wie der viel ausführlicher untersuchte Campher beansprucht. Als billiges Ausgangsmaterial wird es in Zukunft eine schier unversiegbare Fundgrube der chemischen Bearbeitung darbieten.

Physikalische Eigenschaften. Das Pinen tritt in zwei optisch-activen Formen auf, von denen noch nicht genau nachgewiesen ist, ob sie im Verhältniss enantiomorpher Modificationen zu einander stehen.

[1] Näheres vgl. bei Gildemeister u. Hoffmann, „Die ätherischen Oele", bearbeitet im Auftrage von Schimmel & Co., S. 293 ff. (Berlin 1899).

d-Pinen (Australen) ist besonders im sibirischen Cedernnadelöl, im deutschen, russischen und schwedischen Kiefernadelöl und Kienöl, **l-Pinen** (Terebenten) im französischen Terpentinöl enthalten.

Zur Abscheidung dieser optisch-activen Modificationen ist man darauf angewiesen, die entsprechenden Oele zu destilliren und die unter 160° siedenden Antheile durch fractionirte Destillation zu reinigen. Es sind so folgende Präparate[1] erhalten worden:

d-Pinen: $[\alpha]_D^{18} = +45 \cdot 04°$, Siedepunkt 156° bei 753 mm Druck; $D_4^{20} = 0 \cdot 8585$;
l-Pinen: $[\alpha]_D^{20} = -48 \cdot 4°$, Siedepunkt 155°; $D_4^{20} = 0 \cdot 8587$.

In inactiver Form lässt es sich rein gewinnen, wenn das feste Pinennitrosochlorid, das Additionsprodukt von Nitrosylchlorid an Pinen, mit Anilin in alkoholischer Lösung erhitzt wird[2] (WALLACH). Es bildet sich hierbei als Nebenprodukt unter Abspaltung von Salzsäure Amidoazobenzol:

$$C_{10}H_{16} \cdot NOCl + 2\ C_6H_5 \cdot NH_2 = C_{10}H_{16} + C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O + HCl.$$

Das so bereitete **i-Pinen** siedet bei 155—156°, besitzt das spec. Gew. 0·858 bei 20°, den Brechungsexponenten $n_D = 1 \cdot 46553$ bei 21° und ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche beim Stehen Sauerstoff absorbirt und theilweise verharzt (vgl. S. 985—986).

Charakteristische Reactionen. Das Pinen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung und daher durch eine Reihe von Additions-Reactionen ausgezeichnet. Wie schon von TILDEN[3] 1874 entdeckt wurde, addirt es leicht Nitrosylchlorid unter Bildung eines weissen krystallinischen Körpers, welchem die Formel[4]:

$$C_{10}H_{16}\left\langle\begin{matrix} Cl & Cl \\ N_2O_2 & \end{matrix}\right\rangle C_{10}H_{16}$$

zukommt.

Zur Darstellung des **Pinennitrosochlorids** wird nach WALLACH[5] ein Gemenge von je 50 g Terpentinöl, Eisessig und Aethylnitrit durch Kältemischung gekühlt und mit 15 ccm conc. Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Das Nitrosochlorid scheidet sich alsbald ab, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. — Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wird aus dem Pinennitrosochlorid Salzsäure abgespalten und ein ungesättigtes Oxim, das **Nitrosopinen**, (vom Schmelzpunkt 132°) gebildet[6]:

---

[1] LANDOLT, Ann. **189**, 311 (1877). — FLAWITZKY, Ber. **12**, 2357 (1879). J. pr. [2], **45**, 115 (1892). — KANONNIKOW, Ber. **14**, 1697 (1881). — BRÜHL, Ber. **25**, 153 (1892). — RIMBACH, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 702 (1892).

[2] WALLACH, Ann. **252**, 132 (1889); **258**, 343 (1890).

[3] TILDEN, Jb. **1875**, 390. [4] Vgl. BAEYER, Ber. **28**, 648 (1895).

[5] WALLACH u. OTTO, Ann. **253**, 251 (1889).

[6] TILDEN, Jb. **1875**, 390. — WALLACH, Ber. **24**, 1547 (1891). — WALLACH u. LORENTZ, Ann. **268**, 198 (1892). — URBAN u. KREMERS, Am. chem. Journ. **16**, 404 (1894). — H. GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. **18**, 2223 (1885). — BAEYER, Ber. **28**, 646 (1895). — MEAD u. KREMERS, Am. chem. Journ. **17**, 607 (1895).



$$[C_{10}H_{16}\cdot NOCl]_2 + 2\ KOH = 2\ C_{10}H_{14}{:}N\cdot OH + 2\ KCl + 2\ H_2O,$$

welches beim Kochen mit Säuren in Hydroxylamin und Carvacrol zerfällt.

Bei der Reduction des Nitrosopinens entstehen Pinylamin $C_{10}H_{15}\cdot NH_2$ (vgl S. 981) und daneben das gesättigte Keton der Pinenreihe $C_{10}H_{16}O$, das Pinocamphon (vgl. S. 789 u. 980).

Mit manchen organischen Basen setzt sich das Pinennitrosochlorid unter Bildung von Pinennitrolaminen[1] $C_{10}H_{16}(NO)(NHR)$ um.

Das **Pinennitrolpiperidin** schmilzt bei 118—119°.

Anilin dagegen regenerirt aus Pinennitrosochlorid inactives Pinen und wird selbst in Amidoazobenzol umgewandelt, worauf bereits S. 983 hingewiesen wurde.

Mit salpetriger Säure liefert das Pinen ein öliges **Nitrosit,** welches durch Ammoniak in Nitroterebenten $C_{10}H_{15}\cdot NO_2$ übergeführt wird (vgl. S. 981).

Leitet man Chlorwasserstoffgas in trockenes Pinen ein, so entsteht ein krystallinischer Körper $C_{10}H_{17}Cl$ vom Schmelzpunkt 131°. Der Apotheker Kind, welcher 1802 dieses Produkt entdeckte, hielt es für „künstlichen Campher", unter welcher Bezeichnung es auch heute noch häufig angeführt wird. In neuester Zeit hat sich die Auffassung Bahn gebrochen, dass in dem sogenannten **Pinenchlorhydrat**[2] nicht mehr dasselbe Kohlenstoffskelett wie im Pinen, sondern dasjenige des Camphers enthalten ist, da sich die Identität des Pinenchlorhydrats mit dem Bornylchlorid (S. 1032) herausgestellt hat. Die Aufnahme von Salzsäure scheint also gleichzeitig mit einer Umlagerung verbunden zu sein (Armstrong, Wagner); denn aus dem Pinenchlorhydrat wird mit Silberacetat nicht Pinen, sondern Camphen und Borneolacetat[3], bei der Reduction Camphan[4], durch Oxydation Camphersäure[5] und Apocamphersäure (vgl. S. 1043—1044) gewonnen. Der Uebergang des Pinens in Pinenchlorhydrat vollzieht sich wahrscheinlich im Sinne folgender Formeln (vgl. die Betrachtungen in der Einleitung S. 967 über die Pinakolin-Umlagerung):

---

[1] Wallach u. Frühstück, Ann. **268**, 216 (1892).

[2] Kind, Trommsdorff's Journ. d. Pharm. **11**, **II**, 132 (1803). — Gehlen, Gehlen's Allgem. Journ. d. Chem. **6**, 462 (1806). — Dumas, Ann. **9**, 56 (1834). — Berthelot, Ann. ch. [3] **40**, 5 (1853). — Papasogli, Gazz. chim. **6**, 541 (1876). — Montgolfier, Ann. ch. [5] **19**, 152 (1880). — Letts, Ber. **13**, 793 (1880). — Flawitzky, Jb. **1880**, 449. — Barbier, Bull. [2] **40**, 323 (1883). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 348 (1885). — Wallach, Ann. **239**, 4 (1887); **252**, 156 (1889). — Pesci, Gazz. chim. **18**, 223 (1888). — Marsh u. Gardner, Journ. Soc. **59**, 730 (1891). — Wagner u. Brickner, Ber. **32**, 2302 (1899). — Long, Journ. amer. Soc. **21**, 637 (1899). — Semmler, Ber. **33**, 777, 3420 (1900).

[3] Armstrong, Journ. Soc. **69**, 1397 (1896). — Reychler, Ber. **29**, 697 (1896). — Wagner u. Brickner, Ber. **32**, 2303 (1899). — Kondakow, Cöthener Chem. Ztg. **25**, 609 (1901).

[4] O. Aschan, Ann. **316**, 229 (1900). — Semmler, Ber. **33**, 3422 (1900).

[5] Gardner u. Cockburn, Proc. of the chem. Soc. Nr. **187**, 8 (1898).

Pinen | Zwischenprodukt | Pinenchlorhydrat

Dass eine Umlagerung bei der Sättigung des Pinens mit Salzsäure eintritt, wird auch durch thermochemische Daten gestützt; denn nach BERTHELOT[1] findet die Bildung des Pinenchlorhydrats aus Pinen unter Entbindung einer viel grösseren Wärmemenge statt, als sonst bei directer Anlagerung von Chlorwasserstoff an Terpene beobachtet wird.

Pinenjodhydrat[2] (Bornyljodid) $C_{10}H_{17}J$ entsteht analog wie Pinenchlorhydrat und ist ein bei 118—119° unter 15 mm Druck siedendes Oel, welches in Kältemischung erstarrt; es diente zur Bereitung des Camphans (S. 1036).

Bei der Bromirung des Pinens in Tetrachlorkohlenstoff gelingt es, ein öliges und ein festes **Pinendibromid**[3] zu erhalten. Das letztere, welches bei 169—170° schmilzt, scheint aber, wie das Hydrochlorpinen bereits der Campherreihe anzugehören.

Dass das Pinen nur eine Doppelbindung enthält, kann besonders auch nach seinem Verhalten gegen sehr verdünntes eisgekühltes Permanganat geschlossen werden. Hierbei bildet sich ein neutraler gesättigter Körper, das **Pinenglykol**[4], durch Addition zweier Hydroxyle an die doppelte Bindung:

$$C_{10}H_{16} \longrightarrow C_{10}H_{16}(OH)_2 .$$

Autoxydation des Pinens. Das Terpentinöl hat die Eigenthümlichkeit, beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufzunehmen[5], wodurch ihm dann stark oxydirende Eigenschaften verliehen werden. Die neueren Untersuchungen von ENGLER[6] über dieses von SCHÖNBEIN entdeckte Phänomen haben als wahrscheinlich ergeben, dass der „activirte" Sauer-

[1] STOHMANN, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 424 (1892). — BERTHELOT, Compt. rend. **118**, 1122 (1894).

[2] DEVILLE, Ann. **37**, 176 (1841). — BAEYER, Ber. **26**, 826 (1893). — WAGNER u. BRICKNER, Ber. **32**, 2310 (1899). — ASCHAN, Ann. **316**, 229 (1900).

[3] WALLACH, Ann. **264**, 7 (1891). — TILDEN, Ber. **29** Ref., 775 (1896). — WAGNER u. GINSBERG, Ber. **29**, 886 (1896). — GODLEWSKI u. WAGNER, Chem. Centralbl. **1897** I, 1055. — SEMMLER, Ber. **33**, 3422 (1900).

[4] WAGNER, Ber. **27**, 2270 (1894).

[5] SCHOENBEIN, Jb. **1851**, 298; **1859**, 59; **1860**, 55. — BERTHELOT, Jb. **1859**, 58. — HOUZEAU, Jb. **1860**, 54. — LOEW, Ztschr. Chem. **1870**, 609. — RADENOWITSCH, Ber. **6**, 1208 (1873). — SCHAER, Ber. **6**, 406 (1873). — SCHIFF, Ber. **16**, 2012 (1883). — KINGZETT, Ber. **29** Ref., 658 (1896).

[6] ENGLER u. WILD, Ber. **30**, 1669 (1897). — ENGLER u. WEISSBERG, Ber. **31**, 3046 (1898). — ENGLER, Ber. **33**, 1090 (1900). — ENGLER u. FRANKENSTEIN, Ber. **34**, 2933 (1901).

stoff chemisch gebunden ist, und zwar dass sich zunächst eine superoxydartige Verbindung $C_{10}H_{16}\langle{}^{O}_{O}$ durch Anlagerung eines Molecüls Sauerstoff an die doppelte Bindung des Pinens bildet. Die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs wird leicht abgespalten, indem sie die Oxydation sonst nicht direct oxydabler Körper, z. B. Bleichung von Indigolösung, Ueberführung von arseniger Säure in Arsensäure, bewirken kann. Allmählich verschwindet die Activität des mit Sauerstoff beladenen Terpentinöls, weil das Superoxyd $C_{10}H_{16}O_2$ unangegriffenes Terpentinöl weiter oxydirt.

Lässt man Sauerstoff auf Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht einwirken, so entsteht nach mehrmonatlichem Stehen das Hydrat eines oxydartigen Körpers $C_{10}H_{16}O\langle{}^{H}_{OH}$, welches nach seinem Entdecker SOBRERO von ARMSTRONG „**Sobrerol**" benannt worden ist[1]. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird daraus unter Abspaltung von Wasser ein ungesättigtes Oxyd $C_{10}H_{16}O$ erhalten: das **Pinol**, welches dem Cineol (vgl. S. 910) verwandt ist.

WALLACH[2] zeigte, dass dieses Pinol auch aus Terpineoldibromid mit Natriumalkoholat entsteht (vgl. S. 930):

$$C_{10}H_{17}Br_2\cdot OH \longrightarrow C_{10}H_{16}O\,.$$

WAGNER[3], der die Bildung des Sobrerols aus Terpentinöl wegen seiner Beziehungen zum Pinen eingehend untersuchte, erklärte den Uebergang des Terpineoldibromids in Pinol folgendermassen:

BrC·CH₃ — BrHC — CH₂ — CH₃ / OH·C·CH₃ — H₂C — CH₂ — CH

Terpineoldibromid

→

C·CH₃ — HC — CH — O — C(CH₃)₂ — H₂C — CH₂ — CH

Pinol

Das durch Wasseraufnahme aus dem Pinol entstehende Sobrerol oder Pinolhydrat ist dann ein ungesättigtes Terpin [*Δ⁶-p-Menthendiol(2.8)*]:

---

[1] SOBRERO, Ann. **80**, 106 (1851). — WALLACH u. OTTO, Ann. **253**, 249 (1889). — ARMSTRONG, Ber. **24 Ref.**, 763 (1891). — ARMSTRONG u. POPE, Ber. **24 Ref.**, 764 (1891).

[2] WALLACH, Ann. **259**, 309 (1890); **277**, 113 (1893); **281**, 148 (1894); **291**, 351 (1896); **306**, 267. — WALLACH u. FRÜSTÜCK, Ann. **268**, 223 (1892).

[3] WAGNER, Ber. **27**, 1645 (1894). — GINSBERG, Ber. **29**, 1195 (1896). Chem. Centralbl. **1897 II**, 417. — WAGNER u. SLAVINSKI, Ber. **32**, 2064 (1899).

C·CH_3
OH·HC CH
OH·C$<^{CH_3}_{CH_3}$
H_2C CH_2
CH

Mit dieser Auffassung steht im Einklang, dass sich Pinol wie Sobrerol bei der vorsichtigen Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung als Körper mit einer Doppelbindung erweisen; denn sie gehen durch Aufnahme von je zwei Hydroxylgruppen in gesättigte mehrwerthige Alkohole — einen zweiwerthigen Alkohol, das **Pinolglykol** $C_{10}H_{16}(OH)_2O$, und einen vierwerthigen Alkohol, den **Sobrerythrit** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, — über.

Weiterhin wird das Pinolglykol zu Terpenylsäure[1] oxydirt, ein Vorgang, der die WAGNER'sche Formel bestätigt:

HO·C·CH_3
HC CH·OH
O C$<^{CH_3}_{CH_3}$
H_2C CH_2
CH
Pinolglykol

→

OC COOH
O C$<^{CH_3}_{CH_3}$
H_2C CH_2
CH
Terpenylsäure

Die Bildung des Pinols aus Terpineoldibromid würde auch mit nachstehenden Formeln für Pinol (I) und Pinolglykol (II):

I.
C(CH_3)
HC CH_2
O
C(CH_3)$_2$
HC CH_2
CH

II.
C(CH_3)
OH·HC CH_2
O
C(CH_3)$_2$
OH·HC CH_2
CH

vereinbar sein; aber es ist leicht ersichtlich, dass das Pinolglykol, wenn es nach Formel II constituirt wäre, nicht zu Terpenylsäure oxydirt werden könnte.

Eigenschaften des Sobrerols und Pinols. Während das Sobrerol aus Terpentinöl optisch-activ ist und einen wohl krystallisirten Körper [Schmelzp. 150°, $[\alpha]_D = \pm 150°$ in Alkohol (c = 5)] darstellt, ist das Pinol ein bei 183—184° siedendes inactives Oel [$n_D = 1·47145$; spec. Gew. 0·942 bei 20°] von cineol- und campherartigem Geruch. Das Pinol lässt sich durch Behandlung mit Eisessig, Bromwasserstoff und Natronlauge in i-Sobrerol (Schmelzpunkt 131°) umwandeln.

Das Pinol ist gegen Säurechloride, Hydroxylamin und Phenylhydrazin indifferent; es kann daher weder eine Hydroxyl-Verbindung noch eine Carbonyl-Verbindung sein

[1] WALLACH, Ber. 28, 2708 (1895).

und muss demnach den Sauerstoff oxydartig gebunden besitzen (vgl. S. 910 das analog sich verhaltende Cineol).

Das Pinol bildet sehr schöne Additionsprodukte, so mit Brom das bei 94° schmelzende Pinoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$, welches mit Bromwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{17}OBr_3$, das **Pinoltribromid**, liefert. Mit Amylnitrit, Eisessig und Salzsäure entsteht das bei 116—120° schmelzende Pinolnitrosochlorid $C_{10}H_{16}O \cdot NOCl$, aus dem durch organische Basen Nitrolamine gewonnen werden können.

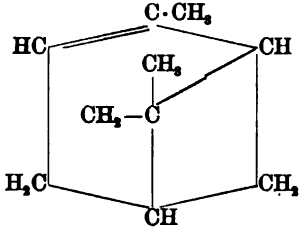
Bei der Reduction des Terpentinöls mit Jodwasserstoffsäure, Jodphosphonium etc. entstehen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ bezw. $C_{10}H_{18}$ [1] u. a. m., über deren Zusammenhang nichts Sicheres bekannt ist.

Wird Terpentinöl durch glühende Röhren geleitet[2], so wird eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe gebildet, wie Toluol, m-Xylol, Naphtalin u. a. m., daneben aber auch Isopren (vgl. S. 877) beobachtet.

Durch Schwefelsäure wird Terpentinöl in Terpinen[3] (S. 953) oder unter anderen Bedingungen bei Gegenwart von organischen Säuren in Ester des Borneols übergeführt (vgl. S. 1031).

Abbau und Constitution des Pinens.

Mit dem Problem der Constitutionsaufklärung des Pinens beschäftigen sich schon seit Jahrzehnten zahlreiche Chemiker. Indessen ist es vornehmlich den neueren Untersuchungen von Baeyer, Tiemann und Wagner, welche sowohl in speculativer wie experimenteller Beziehung glänzende Zeugnisse moderner chemischer Arbeit darbieten, zu danken, dass wir heute in der schon mehrfach angeführten Formel[4]:



einen ziemlich sicher begründeten Ausdruck für den molecularen Bau des Pinens besitzen.

Das Pinen $C_{10}H_{16}$ enthält nach seinen im Vorstehenden aufgeführten Umsetzungen nur eine Doppelbindung. Da ein monocyclischer Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ haben müsste, so gehört es zu den bicyclischen Verbindungen. Durch einfache Hydratation geht es nun in Körper wohl bekannter Constitution über; so liefert es bei der Behandlung mit organischen Säuren die Ester des Terpineols[5] [*Δ^1-Menthenol (8)*] (Bouchardat u. Lafont),

[1] Baeyer, Ann. **155**, 276 (1870). — Orlow, Ber. **16**, 799 (1883). — Berthelot, Jb. **1869**, 332.

[2] Schultz, Ber. **10**, 114 (1877). — Tilden, Journ. Soc. **45**, 411 (1884).

[3] Armstrong u. Tilden, Ber. **12**, 1754 (1879). — Wallach, Ann. **239**, 33 (1887).

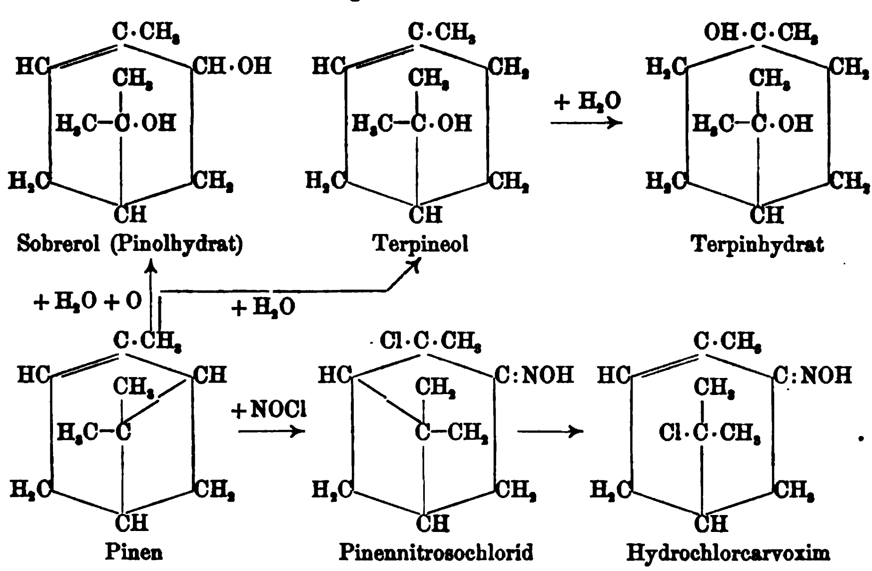
[4] Wagner, Ber. **27**, 1651 (1894).

[5] Bouchardat u. Lafont, Ann. ch. [6] **9**, 507 (1886). — Lafont ebenda, **15**, 145 (1888). — Genvresse, Compt. rend. **132**, 637 (1901).

mit Salpetersäure Terpinhydrat[1] [*Menthandiol (1.8)*]. Das Pinennitrosochlorid wandelt sich beim Stehen mit Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim[2] um. Besonders wichtig ist aber der Befund, dass bei der Autoxydation durch Sauerstoff und Wasser Sobrerole (vgl. S. 986—987) gebildet werden; berücksichtigt man, dass das Sobrerol hierbei in activer Form entsteht, so wird man tiefer greifende Umlagerungen bei seiner Bildung als sehr unwahrscheinlich betrachten. Da bei allen diesen Reactionen der Kohlenstoff 8 — im Sinne der Menthan-Bezifferung — des Pinens hydroxylirt bezw. chlorirt wird (vgl. unten die Zusammenstellung der Formeln), so muss dieses Kohlenstoffatom entweder an der Doppelbindung oder an der Schliessung eines leicht aufspaltbaren Ringes betheiligt sein.

Macht man nun die sehr wahrscheinliche Annahme, dass die doppelte Bindung im Sobrerol und Pinen dieselbe Lagerung besitzt, so muss das Kohlenstoffatom 8 im Pinen zur Ringschliefsung dienen, und es kann im letzteren kein fünfgliedriger Ring enthalten sein, weil Kohlenstoff 1 tertiär ist (vgl. auch S. 992 Norpinsäure). Es bleibt dann nur die Möglichkeit für das Vorhandensein eines Tetramethylen-, bezw. Trimethylen-Rings bestehen. Aus der Bildung des Sobrerols lässt sich darauf schliessen, dass im Pinen ein Tetramethylenring vorhanden ist, weil die Sprengung desselben wahrscheinlich an der Stelle erfolgt ist, an welcher die beiden Hydroxyle eingetreten sind, also zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 8.

Die nachstehende Formelzusammenstellung giebt ein Bild von den eben discutirten Umwandlungen des Pinens:



[1] Hempel, Ann. 180, 73 (1875). — Wallach, Ann. 227, 284 (1885).
[2] Baeyer, Ber. 29, 20 (1896).

Aeltere Arbeiten haben gezeigt, dass bei der Oxydation von Terpentinöl durch Chromsäure oder Salpetersäure Säuren theils fetten (Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$), theils aromatischen Charakters (z. B. Terephtalsäure $C_8H_6O_4$) entstehen[1]. Nach neueren Untersuchungen erhält man beim Abbau des Pinens durch Oxydation drei Reihen von Säuren:

I. Säuren, welche sich direct vom Pinen ableiten:

a) solche, welche noch einen Kohlenstoffring (Tetramethylenring) enthalten,

Anfangsglied: die Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$;

b) solche, welche durch einfache Hydrolyse dieser Verbindungen unter Aufspaltung des Kohlenstoffrings entstehen,

Anfangsglied: Methylketon der Homoterpenylsäure (Methoäthylheptanonolid);

diese zweite Gruppe ist eng mit der vorhergehenden verknüpft.

II. Säuren, bei deren Bildung aus dem Pinen selbst bezw. der Pinonsäure eine Veränderung des Kohlenstoffgerüstes — vielleicht in Folge einer pinakolinähnlichen Umlagerung — anzunehmen ist, und die nicht directe Abkömmlinge des Pinens, sondern solche der α-Campholensäure, vgl. S. 968, 985 u. 990, sind.

Anfangsglied: Isoketocamphersäure.

I. *Oxydationsprodukte, welche sich direct vom Pinen ableiten.* Bei der Oxydation des Pinens mit Permanganat entsteht unter Sprengung eines Ringsystems eine Ketonsäure, welche je nach den Bedingungen eine einheitliche Verbindung oder ein Gemenge von stereoisomeren Säuren darstellt. Die erstere ist inactiv, schmilzt bei 103—105° und wird als **α-Pinonsäure**[2] $C_{10}H_{16}O_3$ bezeichnet.

Das Gemenge von stereoisomeren Säuren enthält als bedeutenden Bestandtheil auch diese α-Pinonsäure, daneben aber flüssige Säuren, deren Hauptfraction bei 190—195° unter 15 mm Druck siedet und + 19° (l = 100 mm) dreht. Die Derivate[3] dieser Verbindungen sind indessen nicht von denen der α-Pinonsäure zu unterscheiden.

Die α-Pinonsäure ist eine Ketonsäure, welche die Gruppe $CO\cdot CH_3$ enthält, da sie mit unterbromigsaurem Alkali glatt Bromoform abspaltet und dabei in eine sehr beständige zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$, die **Pinsäure**, übergeht.

Die α-Pinonsäure enthält noch den gleichen Tetramethylen- oder Trimethylen-Ring wie das Pinen, denn sie lässt sich durch Säuren hydro-

---

[1] Roser, Ber. **15**, 293 (1882). — Fittig u. Krafft, Ann. **208**, 72 (1881). — Schryver, Ber. **27** Ref., 133 (1894).

[2] Tiemann u. Semmler, Ber. **28**, 1345 (1895). — Tiemann, Ber. **29**, 3006 (1896); Ber. **30**, 409 (1897). — Baeyer, Ber. **29**, 13, 326, 1912, 2775 (1896).

[3] Tiemann u. Kerschbaum, Ber. **33**, 2661 (1900).

lysiren und liefert dabei unter Ringsprengung dasselbe Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$[1], welches, wie früher gezeigt wurde (vgl. S. 887), auch direct aus dem Terpineol durch Oxydation gewonnen wird. Daraus geht hervor, dass das gleiche Verhältniss zwischen Pinen $C_{10}H_{16}$ und Terpineol $C_{10}H_{17}\cdot OH$ einerseits, wie zwischen α-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und dem Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ andererseits besteht:

Pinen (WAGNER) → α-Pinonsäure (BAEYER) → Pinsäure

Terpineol → Ketolacton (Methoäthylheptanonolid).

Die α-Pinonsäure ist also entstanden durch Sprengung der doppelten Bindung im Pinen.

Eine zweite Säure, welche bei der directen Oxydation des französischen Terpentinöls (Fract. 154—157°) gebildet wird und zur α-Pinonsäure in nahen Beziehungen steht, ist die Pinoylameisensäure[2]. Es ist noch unentschieden, ob sie als ein Oxydationsprodukt der ersteren oder der später (vgl. S. 997—998) näher beschriebenen Nopinsäure zu betrachten[3] ist; sie geht bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure (analog der Pinonsäure) in eine Ketolactonsäure, die Homoterpenoylameisensäure, über. Beide Säuren charakterisiren sich als α-Ketonsäuren dadurch, dass sie mit Bleisuperoxyd zu Säuren, welche um ein Kohlenstoffatom ärmer sind, oxydirt werden; die Pinoylameisensäure liefert hierbei die schon genannte Pinsäure, die Homoterpenoylameisensäure die Homoterpenylsäure:

---

[1] TIEMANN u. SEMMLER, Ber. 28, 1778 (1895); 29, 3016 (1896). — WALLACH, Ber. 28, 1773 (1895). — BAEYER, l. c.

[2] BAEYER, l. c.

[3] WAGNER u. SLAVINSKI, Ber. 32, 2079 Anm. (1899).

```
            CO·COOH                                   CO·COOH
   HOOC                CH                     OC                  CH2
                                                  O      CH3
       H2C—C—CH3                  ——→                  C—CH3

   H2C                 CH2                    H2C                 CH2
             CH                                         CH
    Pinoylameisensäure                   Homoterpenoylameisensäure
            ↓                                           ↓
           COOH                                        COOH
   HOOC                CH                     OC                  CH2
                                                  O      CH3
       H2C—C—CH3                  ——→                  C—CH3

   H2C                 CH2                    H2C                 CH2
             CH                                         CH
        Pinsäure                               Homoterpenylsäure
```

Abbau der Pinsäure[1]. Die Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ lässt sich direct nicht, wohl aber auf einem Umwege, weiter oxydiren. Sie liefert bei der Bromirung die **Monobrompinsäure** $C_9H_{13}BrO_4$, welche mit Barythydrat in **Oxypinsäure** $C_9H_{13}(OH)O_4$ übergeht. Die Oxypinsäure ist eine α-Oxysäure, da sie durch Kochen mit Bleisuperoxyd[2] und Essigsäure unter Kohlensäureentwickelung den Aldehyd einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säure, den **Halbaldehyd der Norpinsäure** $C_8H_{12}O_3$, liefert. Letzterer wird mit Chromsäure zur **Norpinsäure** oxydirt, einer äusserst beständigen, gesättigten, zweibasischen Säure vom Schmelzpunkt 173—175°:

```
              CH3  CH3                                    CH3  CH3
                 C                                           C
HOOC·CH2·CH<       >CH·COOH         HOOC·CH(OH)·CH<       >CH·COOH;
                CH2                                         CH2
          Pinsäure                                   α-Oxypinsäure

              CH3  CH3                                 CH3  CH3
                 C                                        C
       OHC·CH<       >CH·COOH               HOOC·CH<       >CH·COOH
                CH2                                      CH2
   Halbaldehyd der Norpinsäure                      Norpinsäure
```

Die Norpinsäure muss ihrer Entstehung zufolge einen zweifach methylirten Kohlenstoffring enthalten. Derselbe kann entweder ein Tetramethylen- oder ein Trimethylen-Ring, sicher aber nicht ein Fünfring sein, da von den 8 Kohlenstoffatomen der Norpinsäure die beiden Carboxylgruppen und Methylgruppen schon vier für sich beanspruchen.

Bei der Oxydation des Pinens mit sehr verdünntem Permanganat entsteht neben Pinenglykol (vgl. S. 985) eine Ketonsäure, die **Pinononsäure** $C_9H_{14}O_3$[3] — ein niederes Homologes der α-Pinonsäure —, welche durch Brom und Alkali ebenfalls in die Norpinsäure übergeht:

---

[1] Baeyer, l. c. [2] Vgl. auch Baeyer, Ber. 30, 1962 (1897).
[3] Wagner u. Ertschikowsky, Ber. 29, 881 (1896).

```
                          CH3
                         /
 CH3   CH3   CO                          CH3   CH3   CO2H
    \  /      |                             \  /      |
     C--------CH             ——>             C--------CH
HO2C |        |                        HO2C  |        |
    \|        |                            \ |        |
     CH-------CH2                            CH-------CH2
   Pinononsäure                            Norpinsäure              .
```

Abbau der Homoterpenylsäure. Die Homoterpenylsäure lässt sich durch Salpetersäure zur Terpenylsäure und Terebinsäure weiter oxydiren, Verbindungen, deren Constitution genau bekannt ist (vgl. S. 908)[1]:

```
           COOH
OC——O          \CH2       OC——O        COOH .      OC——O
|    \          |         |    \        |          |    \
| CH3·C·CH3     |   ->    | CH3·C·CH3   |    ->    | CH3·C·CH3        .
|      |        |         |      |      |          |      |
H2C    |       CH2        H2C    |     CH2         H2C    |    COOH
   \   |      /              \   |    /               \   |   /
      CH                        CH                       CH
Homoterpenylsäure         Terpenylsäure             Terebinsäure
```

II. *Oxydationsprodukte des Pinens, welche als Folge einer Veränderung des Kohlenstoffgerüstes zu betrachten sind.* Im Widerspruch mit der bisher discutirten Formel des Pinens und seiner Abbauprodukte scheinen mehrere wichtige Beobachtungen zu stehen, und zwar

Erstens: Das Auftreten einer Reihe von Säuren bei der Oxydation des Pinens bezw. der Pinonsäure, welche nicht dasselbe Kohlenstoffskelett wie diejenigen Verbindungen enthalten, die sich aus dem Pinen durch Oxydation mit Permanganat bilden (Tiemann).

Aus der Pinonsäure entsteht durch Chromsäure und Schwefelsäure eine zweibasische Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_5$, die **Isoketocamphersäure**[2]; diese ist ihrem Wasserstoffgehalt zufolge eine aliphatische Verbindung und besitzt die Formel:

```
CH2——CH——CH2
|      |     |
| CH3·C·CH3  |       ,
|      |     |
CO2H   CO    CO2H
       |
       CH3
```

wie ganz unzweideutig aus ihrem Abbau (Tiemann) und der Synthese ihres nächsten Abbauprodukts — der Isocamphoronsäure — (Perkin) hervorgeht.

Abbau und Constitution der Isoketocamphersäure: Die Säure enthält die Gruppe $\cdot CO \cdot CH_3$; denn sie lässt sich durch Brom und Alkali in

---

[1] Baeyer, l. c. — Tiemann u. Mahla, Ber. **29**, 2621 (1896). — Wallach, l. c.

[2] Thiel, Ber. **26**, 922 (1893). — Tiemann u. Semmler, Ber. **28**, 1347 (1895).

Bromoform und eine um ein Kohlenstoffatom ärmere dreibasische Säure $C_9H_{14}O_6$, die **Isocamphoronsäure:**

$$\begin{array}{l} CO_2H\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad CO_2H\cdot C(CH_3)_2 \end{array},$$

zerlegen.

Die Formel letzterer Säure, welche auch beim Abbau des Camphers entsteht ist zuerst von BREDT[1] aufgestellt, später von TIEMANN[2] bewiesen worden.

Die Isocamphoronsäure, welche als substituirte Bernsteinsäure ein Anhydrid liefert, geht mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlenoxyd-Entwickelung in **Terpenylsäure** über:

$$\underset{\text{Isocamphoronsäure}}{\begin{array}{l} CO_2H\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad CO_2H\cdot C(CH_3)_2 \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Terpenylsäure}}{\begin{array}{l} CO-CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\; | \\ O\text{———}C(CH_3)_2 \end{array}},$$

analog wie aus $\alpha\,\alpha$-Dimethylglutarsäure unter denselben Bedingungen das Isocaprolacton gebildet wird:

$$\underset{\text{Dimethylglutarsäure}}{\begin{array}{l} CO_2H\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad (CH_3)_2 \end{array}} \qquad \underset{\text{Isocaprolacton}}{(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\ (\text{C und CO durch O verbunden})}.$$

Sie kann ferner zur **Dimethyltricarballylsäure**[3] oxydirt werden:

$$\begin{array}{l} CO_2H\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\quad | \\ CO_2H\cdot C(CH_3)_2 \end{array}.$$

Diese wird durch Erhitzen mit Brom in die Lactonsäure übergeführt:

$$\begin{array}{l} CO_2H\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H \\ \qquad\quad | \quad\; >O \\ (CH_3)_2C\cdot CO \end{array},$$

welche durch Schmelzen mit Kali in Oxalsäure $CO_2H\cdot CO_2H$ und **as. Dimethylbernsteinsäure** $CO_2H\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ zerfällt.

Dass diese Auffassung richtig ist, zeigt die von PERKIN jr.[4] ausgeführte Synthese der Isocamphoronsäure. Durch Condensation von Natriumcyanessigester mit $\alpha\,\alpha$-Dimethylglutaconester:

$$\underset{\alpha\,\alpha\text{-Dimethylglutaconester}}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH{=}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5} + \underset{\text{Natriumcyanessigester}}{NC\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$$

entsteht ein Condensationsprodukt:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NC\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array},$$

---

[1] BREDT, Ann. **289**, 19 (1896); **314**, 394 Anm. (1901).
[2] TIEMANN, Ber. **29**, 3020 (1896); **33**, 2661 (1900).
[3] TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **29**, 3027 (1896).
[4] PERKIN jr., Chem. Centralbl. **1901 I**, 221.

welches bei der Verseifung eine Säure liefert, die mit der Isocamphoronsäure identisch ist und die von BREDT und von TIEMANN für diese Verbindung angenommene Constitution:

$$CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot CO_2H}{CH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

haben muss[1].

Wie ist nun die Bildung von Isoketocamphersäure einerseits, von Pinsäure andrerseits aus Pinonsäure zu erklären?

TIEMANN u. SEMMLER[2] haben die Ansicht geäussert, dass der Pinsäure und der Norpinsäure zwar die von BAEYER angenommene Constitution von Tetramethylen- bezw. Trimethylen-Dicarbonsäuren zukommen könne, sind aber der Meinung, dass beim Uebergange der Pinonsäure in die Pinsäure eine Umlagerung stattfinde, während BAEYER und WAGNER eine solche beim Uebergang der Pinonsäure in die Isoketocamphersäure annehmen, um die Verschiedenheit der Gruppirung des Kohlenstoffskeletts in beiden Produkten zu deuten.

Prüft man nun die Reactionen, bei welchen aus der Pinonsäure Pinsäure und Isoketocamphersäure entsteht, so findet man, dass in dem einen Falle ein sehr mildes Reagens — unterbromigsaures Alkali — zur Pinsäure, im anderen aber ein ziemlich starkes Mittel — Chromsäure und concentrirte Schwefelsäure — zur Isoketocamphersäure führt. Man wird deshalb wohl das Richtigere treffen, wenn man annimmt, dass die Umlagerung im letzteren Falle eintritt, und dass die Pinonsäure die von BAEYER und WAGNER bevorzugte Constitution besitzt.

Der Vorgang könnte durch eine Ringverschiebung unter Wasseraddition erklärt werden:

```
          CH2—CH·CH2·CO2H                  CH2—CH—CH2·CO2H
          |   |                            |
CH3·CO·CH————C—CH3        →       CH3·C(OH)·CH(OH)·C·CH3        →
             |                                       |
             CH3                                     CH3
   Pinonsäure                          Zwischenprodukt

           CH2·CH·CH2·COOH                  CH2·CH·CH2·COOH
           |                                |
      CH3·CO     HO2C·C—CH3       →     HO2C   HO2C·C—CH3  .
                      |                             |
                      CH3                           CH3
        Isoketocamphersäure                Isocamphoronsäure
```

Darnach besässe aber die Isoketocamphersäure eine andere Constitution als ihr von TIEMANN zugewiesen wurde (vgl. S. 1025 u. 1026).

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes gelangt man zu einer neuen Deutung, wenn man annimmt, dass die Oxydation zunächst eine Ringsprengung zwischen denjenigen Kohlenstoffatomen, welche im entsprechenden Menthan-Complex mit 2 und 8 beziffert würden, unter Aufnahme von zwei OH-Gruppen und gleichzeitiger Wanderung der Acetylgruppe zum quaternären Kohlenstoffatom — ähnlich der Pinakolin-Umlagerung — bewirkt[3]:

---

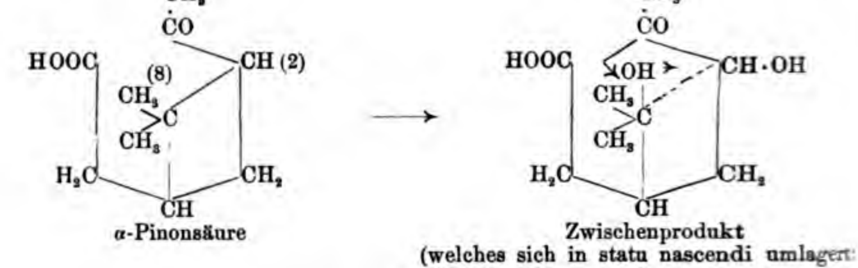
[1] Nimmt man die Anlagerung des Natriumcyanessigesters an die Doppelbindung umgekehrt, wie S. 994 vorausgesetzt, an, was allen Erfahrungen über ähnliche Reactionen (vgl. auch S. 816—817) widersprechen würde, so gelangt man für das Endprodukt der Synthese zur Formel:

$$CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot CO_2H,}{CH} \cdot CO_2H$$

welche mit dem Uebergang der Isocamphoronsäure in Terpenylsäure nicht vereinbar ist.

[2] TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **29**, 3027 (1896).

[3] Vgl. auch WAGNER u. SLAWINSKI, Ber. **32**, 2080 (1899).



α-Pinonsäure

Zwischenprodukt (welches sich in statu nascendi umlagert:

```
              CH₃
              |
              CO
HOOC                COOH
 |                   |
 |   CH₃·C·CH₃       |      .
 |        |          |
H₂C       |         CH₂
      \   |   /
         CH
```

Isoketocamphersäure

Zweitens: Die Bildung der Pinonsäure aus **α-Campholensäure**[1], einem Umwandlungsprodukt des Camphers, deren Constitution einwandsfrei bewiesen ist (vgl. Einleitung S. 966ff.).

Die Bildung der Pinonsäure aus α-Campholensäure erklärt sich nach TIEMANN u. SEMMLER folgendermassen:

```
CH₂—CH—CH₂                         CH₂—CH—CH₂
|    |     |                        |    |     |
| CH₃·C·CH₃ |       + 2OH           | CH₃·C·CH₃ |          − H₂O
|    |     |       ———→             |    |     |          ———→
CH══C     COOH                 OH·CH——C     COOH
    |                                /  \
    CH₃                            OH   CH₃
α-Campholensäure               Dioxydihydro-α-Campholensäure

              CH₂—CH—CH₂
              |    |     |
              | CH₃·C·CH₃ |     .
              |    |     |
              CO——CH    COOH
                   |
                   CH₃
```

Pinonsäure (TIEMANN)

Die hiernach angenommene Formel kann der Pinonsäure aber nicht zukommen, weil sie einerseits nicht der Zerlegung dieser Säure durch Brom und Alkali zu Pinsäure $C_9H_{14}O_4$, andererseits nicht der Hydrolyse zu Methoäthylheptanonolid Rechnung trägt. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, dass eine Umlagerung bei dem Uebergang der Dioxydihydro-α-Campholensäure in α-Pinonsäure stattfindet. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die erstere Verbindung eine pinakonähnliche Gruppirung im Ringe enthält, und demgemäss eine Pinakolin-Umlagerung eintreten kann:

[1] TIEMANN u. SEMMLER, Ber. **29**, 529, 3027 (1896).

```
   CH2—CH—CH2                         CH2—CH—CH2
    |   |    |                         |   |    |
    |CH3·C·CH3|          ——→           |CH3·C·CH3|    .
    |   |    |                         | /      |
OH·CH——C·OH COOH                       CH——CO  COOH
        |                                  |
       CH3                                 CH3
```

Dioxydihydro-α-Campholensäure → α-Pinonsäure

Nun hat sich gezeigt, dass die durch Reduction der Pinonsäure entstehende Alkoholsäure, die **Pinolsäure** $C_{10}H_{18}O_3$, mit Jodwasserstoff eine ungesättigte Säure, die Pinocampholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ liefert, die stereoisomer und nicht structurisomer mit der α-Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ aus Campher sein soll, aus welcher die Dioxydihydro-α-Campholensäure gewonnen wurde [1]. Der Beweis für die Stereoisomerie erscheint indessen noch nicht hinlänglich begründet. Sollte es sich aber bestätigen, dass sich die α-Pinonsäure über die Pinolsäure in eine Säure von der Structur der α-Campholensäure zurückverwandeln lässt, so würde man für diese Umwandlung ein Analogon in der Umkehrung der Pinakolin-Umlagerung haben, welche sich beim Uebergang von Pinakolinalkohol in Tetramethyläthylen abspielt. Die Pinolsäure entspricht dem Pinakolinalkohol und die α-Campholensäure dem Tetramethylenäthylen (vgl. die Formeln auf S. 967):

```
 CH2—CH—CH2                          CH2—CH—CH2
  |   |   |                           |   |    |
  |CH3·C·CH3|          ——→            |CH3·C·CH3|    .
  |  /    |                           |   |    |
 HC      COOH                        HC   |   COOH
   \                                   \\ |
    CH·OH                               C·CH3
    |
    CH3
```

Pinolsäure → α-Campholensäure

Ganz scharf ist der Vergleich mit der Pinakolin-Umlagerung freilich hier wie auch bei dem auf S. 996 angenommenen Reactionsverlauf nicht, wie eine nähere Betrachtung der Formeln zeigt (vgl. dazu S. 967—968). Gemeinsam aber ist das Vorhandensein eines quaternären Kohlenstoffsystems in dem zur Umlagerung gelangenden Complex, welches allgemein zu abnormen Reactionen zu disponiren scheint.

Im Anschluss an die Oxydationsprodukte des Pinens sei noch einer α-Oxysäure gedacht, die in kleinen Mengen bei der Einwirkung von Permanganat auf Terpentinöl entsteht. Es ist dies die **Nopinsäure** [2] $C_{10}H_{16}O_3$, welche folgende Constitution zu besitzen scheint:

```
          COOH
           |
          C·OH
        /      \
    H2C    CH3   CH
     |      |  /  |
     |  CH3·C     |      .
     |      |     |
    H2C     |    CH2
        \   |   /
           CH
```

[1] Tiemann u. Kerschbaum, Ber. 33, 2668 (1900).

[2] Baeyer u. Villiger, Ber. 29, 1923 (1896).

Diese Säure stammt jedoch wahrscheinlich nicht von dem gewöhnlichen Pinen, sondern von einem vermuthlich im Terpentinöl enthaltenen, aber noch nicht isolirten Isomeren des Pinens — dem **Nopinen** (*2-Methylen-7.7-Dimethyl-Bicyclo*[*1.1.3*]*-heptan* — und ist durch Oxydation des zunächst gebildeten Nopinolglykols[1] entstanden:

→ .

Die Constitution der Nopinsäure geht aus Folgendem hervor.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich dieselbe in eine Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ überführen, welche durch Oxydation in Cuminsäure umgewandelt werden konnte. Als α-Oxysäure lässt sie sich durch Bleisuperoxyd unter Kohlensäureabgabe zu einem bicyclischen Keton, dem **Nopinon**[2], oxydiren (vgl. S. 980):

$$C_{10}H_{16}O_3 + O = C_9H_{14}O + CO_2 + H_2O;$$

in eisgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen, liefert dieses Keton die Homoterpenylsäure $C_9H_{14}O_4$, wodurch sich seine Constitution erklärt:

Nopinon → Homoterpenylsäure .

Das Nopinon siedet bei 209—211° und giebt mit Benzaldehyd ein bei 106° bis 107° schmelzendes Monobenzalcondensationsprodukt[3].

C. Camphan-Gruppe.

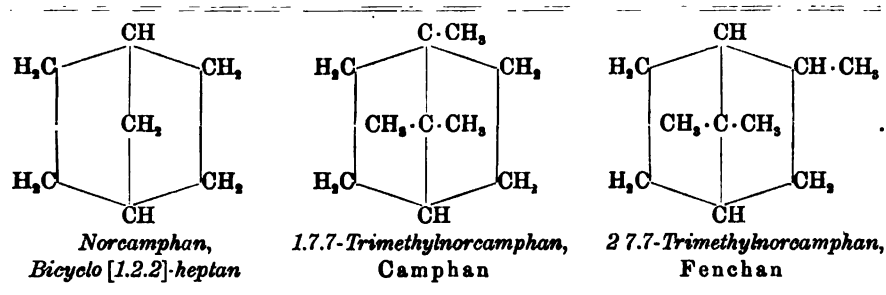
Der Camphangruppe gehören zwei Reihen von Verbindungen an, deren Stammkohlenwasserstoffe das *1.7.7-Trimethylnorcamphan* und das *2.7.7-Trimethylnorcamphan* sind:

---

[1] Wagner u. Slawinski, Ber. **32**, 2064 (1899). — Semmler, Ber. **33**, 1458 (1900).

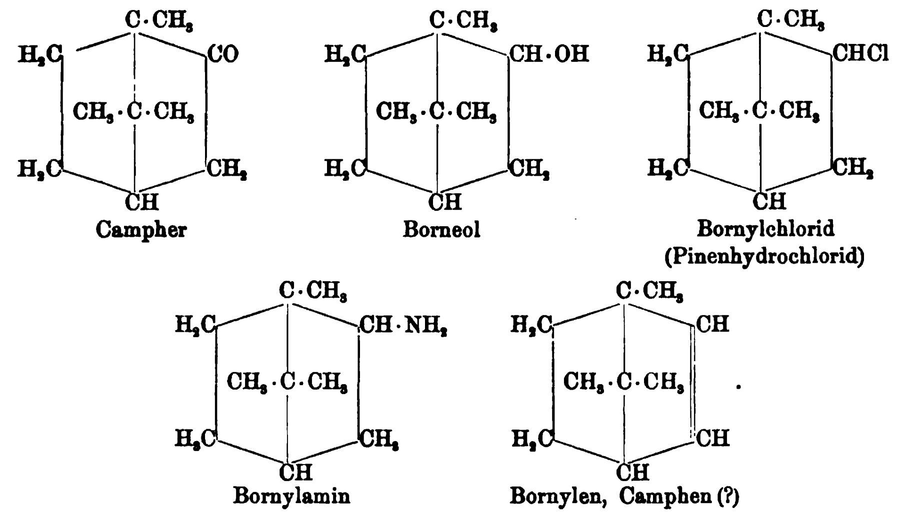
[2] Baeyer u. Villiger, l. c.

[3] Wallach u. Schaefer, Ann. **313**, 368 (1900).



Norcamphan, *Bicyclo* [*1.2.2*]-*heptan* — *1.7.7-Trimethylnorcamphan*, Camphan — *2 7.7-Trimethylnorcamphan*, Fenchan.

Das gesättigte Keton der ersten Reihe bildet der Japancampher oder Laurineencampher, dessen secundärer Alkohol der Borneocampher oder das Borneol ist:



Campher — Borneol — Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid)

Bornylamin — Bornylen, Camphen (?).

Das gesättigte Keton der zweiten Reihe ist das Fenchon:

Fenchon — Fenchylalkohol — Fenchylamin

Fenchene.

Gesättigte Ketone.

Der **Campher**[1], gewöhnlicher Campher, Japancampher, Laurineencampher [*1.7.7-Trimethyl-Bicyclo*[*1.2.2-*]*heptanon* (*2*)], $C_{10}H_{16}O$, kommt in der Natur in zwei entgegengesetzt optisch-activen Modificationen vor. Der d-Campher wird in grossem Massstabe durch Destillation des Holzes vom Campherbaum (Cinnamomum camphora) mit Wasserdampf in China, in Japan, Formosa und Florida gewonnen, wobei das sogenannte Campheröl ein Nebenprodukt bildet; kleinere Beträge sind in mehreren ätherischen Oelen aufgefunden worden. l-Campher ist unter dem Namen Matricariacampher bekannt, da er aus dem Mutterkrautöl (von Matricaria Parthenium) und Rainfarnöl (von Tanacetum vulgare, vgl. S. 975) gewonnen wird. Beide Campherarten entstehen auch künstlich durch Oxydation der entsprechend optisch-activen Borneole (S. 1031) mit Salpetersäure oder der Camphene mit Chromsäure. d-Campher ist ferner durch partielle Synthese bereitet worden (vgl. S. 1013).

Der r-Campher oder inactive Campher wird durch Vermischen gleicher Mengen der optischen Antipoden oder durch Oxydation von inactivem Borneol und Camphen erhalten.

Die praktische Verwendung des Camphers ist sehr vielseitig und schon seit dem Mittelalter bekannt. Er wird vorwiegend zu Räucherungszwecken, in der Pharmacie als Heilmittel (Campherspiritus) und in der Technik zur Darstellung des Celluloids (vgl. Bd. I, S. 944) verbraucht. Der Weltconsum an Rohcampher wird auf 3 Mill. Kilo pro Jahr geschätzt, wovon Formosa und Japan etwa 90% liefern[2].

Physikalische Eigenschaften des Camphers[3]. Der Campher bildet eine schneeweisse Krystallmasse von charakteristischem Geruch, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt. Die Krystallindividuen gehören dem hexagonalen System an. d-Campher schmilzt bei

---

[1] Für die eingehendere Behandlung der älteren Litteratur sei verwiesen auf: Fehling's Artikel „Campher" und „Camphersäure" in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie", Bd. II, S. 363—382 (Braunschweig 1875) und auf Haller's Artikel „Camphanique (Acide)" bis „Camphre" im „Deuxième supplément au dictionnaire de chimie de Ad. Wurtz, publiée sous la direction de Ch. Friedel", Bd. I, S. 849—938 (Paris).

[2] Handelsbericht von Gehe & Co. (Dresden-Neustadt) April 1902.

[3] Descloizeaux, Jb. **1859**, 508. — Montgolfier, Bull. [2] **22**, 487 (1874). — Landolt, Ann. **189**, 333 (1877). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 348 (1885). — Haller, Compt. rend. **105**, 229 (1887). Bull. [3] **15**, 324 (1896). — Louguinine, Compt. rend. **107**, 1005 (1888). — Kuhara, Am. chem. Journ. **11**, 244 (1889). — Beckmann, Ann. **250**, 352 (1889). — Foerster, Ber. **23**, 2981 (1890). — Gladstone, Journ. Soc. **59**, 590 (1891). — Clautrian, Ber. **24**, 2612 (1891). — Rimbach, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 701 (1892). — Stohmann, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 415 (1892). — Berthelot, Ann. ch. [6] **28**, 126 (1893). — Bredt u. Rosenberg, Ann. **289**, 5 (1896). — H. Traube, Chem. Centralbl. **1897 I**, 145. — Kipping u. Pope, Journ. Soc. **71**, 956 (1897). — Istrati u. Zaharia, Compt. rend. **127**, 557 (1898). — Debierne, Compt. rend. **128**, 1110 (1899). — Allen, Journ. Soc. **77**, 413 (1900).

178·7° (corr.), siedet bei 209°·1 unter 759 mm Druck und zeigt in 20%iger alkoholischer Lösung das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +44·22°$. Für l-Campher wurde der Schmelzpunkt bei 178·6°, der Siedepunkt bei 204°, das Drehungsvermögen in 20%iger alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -44·22°$ gefunden. Spec. Gew. 0·992 bei 10°. Auch für den Dampfzustand des Camphers ist das optische Drehungsvermögen festgestellt worden[1].

Chemische Eigenschaften und Derivate des Camphers.

Der Campher ist ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$; er bildet ein Oxim[2] $C_{10}H_{16}$:N·OH vom Schmelzpunkt 119·5°, ein Semicarbazon[3] vom Schmelzpunkt 236—238°, ein p-Bromphenylhydrazon[3,4] vom Schmelzpunkt 101°, verbindet sich aber nicht mit Natriumbisulfit.

Das leicht durch Säuren veränderliche **Campheroxim** wurde von Naegeli 1883 entdeckt und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Durch salpetrige Säure wird es in **Camphernitrimin** (Pernitrosocampher)[5,6] übergeführt:

$$C_{10}H_{16}:N\cdot OH \longrightarrow C_{10}H_{16}:N\cdot NO_2$$

welches sehr interessante Veränderungen erleidet (vgl. S. 1028). Das Camphernitrimin wird durch concentrirtes Ammoniak in **Campherimin**[6] $C_{10}H_{16}$: NH, eine zersetzliche Base, umgesetzt, welches bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme und Luft zu **Dihydrocampholennitril** $C_9H_{17}\cdot CN$, einem Abkömmling der α-Campholensäure (vgl. S. 1025), umgewandelt wird. Mit Kaliumhypobromit entsteht aus Campheroxim **Bromnitrocamphan**[7] $C_9H_{16}:C(Br)\cdot NO_2$.

Bei der Reduction des Camphers mit Natrium entsteht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen ein Gemenge von Alkoholen $C_{10}H_{17}\cdot OH$, von denen der eine den dem Campher entsprechenden secundären Alkohol, das Borneol (vgl. S. 1031 ff.), darstellt, während der andere — das Isoborneol — nach neueren Untersuchungen ein tertiärer Alkohol zu sein scheint. Wird die Reduction des Camphers in ätherisch-wässeriger

[1] Gernez (1864); vgl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 36 (Braunschweig 1898).

[2] Naegeli, Ber. **16**, 497 (1883). — V. Meyer u. Warrington, Ber. **19**, 1613 (1886). — Auwers, Ber. **22**, 605 (1889). — H. Goldschmidt, Ber. **22**, 3101 (1889), — Beckmann, Ann. **250**, 354 (1889). — Crismer, Bull. [3] **3**, 120 (1890). — Wallach, Ann. **259**, 331 (1890). — A. Haller u. Müller, Dictionnaire de Chimie 2. Spl. Bd. I, 904 (1893). — Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] **49**, 10 (1894). — Bredt u. Rosenberg, Ann. **289**, 6 (1896). — O. Forster, Journ. Soc. **71**, 191 (1897). — Frankforter Mayo u. Glasve, Am. chem. Journ. **21**, 471, 474 (1899). — Pope, Journ. Soc. **75**, 1105 (1899). — Konowalow, Chem. Centralbl. **1901 I**, 1002.

[3] Tiemann, Ber. **28**, 2191 (1895).

[4] Phenylhydrazon s. Balbiano, Gazz. chim. **15**, 246 (1885).

[5] Angeli u. Rimini, Gazz. chim. **25 I**, 406 (1895). Ber. **29 Ref.**, 1108 (1896). — Hantzsch u. Dollfus, Ber. **35**, 260 (1902).

[6] Tiemann u. Mahla, Ber. **29**, 2807 (1896); **33**, 1929 (1900). — Tiemann, Ber. **30**, 404 (1897).

[7] Forster, Journ. Soc. **77**, 251 (1900). Chem. Centralbl. **1901 I**, 1161.

Camphers[1], $OH\cdot C_{10}H_{16}\cdot C_{10}H_{16}\cdot OH$.

Der Campher enthält neben dem Carbonyl eine Methylengruppe; denn er zeigt alle diejenigen Reactionen, welche wir für die Gruppirung $\begin{matrix} -CH_2 \\ | \\ -CO \end{matrix}$ als charakteristisch ansehen.

Mit Natrium bildet er eine Verbindung, den sogenannten Natriumcampher[2], welcher sich mit Benzaldehyd zu **Benzalcampher** umsetzt[3] (Haller):

$$C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} + C_6H_5\cdot CHO \longrightarrow C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C{=}CH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix};$$

die gleiche Condensation gehen alle anderen aromatischen Aldehyde ein.

Der Benzalcampher lässt sich durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu **Benzylcampher**[3] $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}$ reduciren. Niedere Analoge dieser Verbindung entstehen auf folgenden Wegen.

Durch Behandlung des Natriumcamphers mit Aethyljodid bildet sich der **Aethylcampher**[4] $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}$, welcher bei 226—229° siedet.

Eine Methode, welche allgemein die Darstellung von Alkylcamphern gestattet (Minguin)[5], geht von dem **Cyancampher**[6] (grosse Prismen vom Schmelzpunkt 127—128°) aus, der sich aus Natriumcampher durch Einleiten von Chlorcyan herstellen lässt:

$$C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH\cdot Na \\ | \\ CO \end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH\cdot CN \\ | \\ CO \end{matrix}.$$

Der Cyancampher wird durch Einleiten von Salzsäure in alkoholischer Lösung zum Ester der **Camphocarbonsäure**[7] verseift:

$$C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH\cdot CN \\ | \\ CO \end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}.$$

---

[1] Beckmann, Ann. **292**, 1 (1896).

[2] Malin, Ann. **145**, 201 (1868). — Kachler, Ber. **5**, 165 (1872). — Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 75 (1878). — Beckmann, Ber. **22**, 912 (1889). — Brühl, Ber. **24**, 3384 (1891). — Oddo, Gazz. chim. **27 I**, 203 (1897).

[3] Haller, Compt. rend. **113**, 22 (1891); **121**, 35 (1895). — Minguin, Compt. rend. **130**, 510 (1900). — Haller u. Minguin, Compt. rend. **130**, 1362 (1900).

[4] Baubigny, Ztschr. Chem. **1866**, 409; **1868**, 298. — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 352 (1885). — Brühl, Ber. **24**, 3382, 3707 (1891).

[5] Minguin, Compt. rend. **112**, 1369 (1891).

[6] Haller, Compt. rend. **109**, 68, 112 (1889). — Berthelot u. Petit, Ann. ch. [6] **20**, 12 (1890). — Bishop, Claisen u. Sinclair, Ann. **281**, 351 (1894). — Lapworth, Journ. Soc. **77**, 1058 (1900). — Duval, Bull. [3] **25**, 953 (1901).

[7] Haller, Compt. rend. **102**, 1477 (1886). — Minguin, Compt. rend. **112**, 1369 (1891).

Dieser Ester verhält sich in seiner Reactionsfähigkeit ähnlich dem Acetessigester. Durch Behandlung mit Natriumalkoholat und Alkyljodid lässt er sich in Alkylderivate verwandeln, welche dann beim Verseifen mit alkoholischem Kali die Ketonspaltung erleiden:

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CNa\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ | \\ CO \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\CO\cdot OC_2H_5\end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH\cdot CH_3 \\ | \\ CO \end{array}\right. .$$

Die Camphocarbonsäure kann direct durch Verseifen des Cyancamphers oder durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcampher[1] bereitet werden; mit Phenylhydrazin liefert sie Camphopyrazolone[2]. Wird der Cyancampher mit wässeriger Kalilauge gekocht, so entsteht unter Ringaufspaltung die Homocamphersäure[3] $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH_2\cdot COOH \\ COOH \end{array}\right.$, deren Calciumsalz bei der Destillation den d-Campher giebt (vgl. S. 1013).

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Ameisensäureester auf Campher entsteht der **Oxymethylencampher**[4] $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C{=}CH\cdot OH \\ | \\ CO \end{array}\right.$ vom Schmelzpunkt 80—81°.

Dieser Körper verhält sich wie eine Säure; mit Phosphortrichlorid liefert er das Chlorid $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C{=}CHCl \\ | \\ CO \end{array}\right.$ und mit Anilin das Anilid $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C{=}CH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \end{array}\right.$ (vgl. S. 841). Durch Blausäure entsteht aus dem Oxymethylencampher das **Cyanhydrin** $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH\cdot CH(OH)\cdot CN \\ | \\ CO \end{array}\right.$, welches durch Wasserentziehung und Verseifung in die **Camphermethylencarbonsäure** $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C{=}CH\cdot COOH \\ | \\ CO \end{array}\right.$ umgewandelt werden kann.

Mit Oxalester condensirt sich der Campher bei Gegenwart von Natriumäthylat zu Campheroxalsäureester.

Die freie **Campheroxalsäure**[5] $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH\cdot CO\cdot COOH \\ | \\ CO \end{array}\right.$ schmilzt bei 88° und ist eine sehr reactionsfähige Verbindung.

Wie aus den eben angeführten Condensations-Reactionen, so geht die Existenz der Methylengruppe neben dem Carbonyl auch aus dem Ver-

---

[1] Baubigny, Ann. ch. [4] **19**, 221 (1870). — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **2**, 233 (1881). — Roser, Ber. **18**, 3112 (1885). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 405 (1889). — Herzberg u. Beckmann, Ber. **22**, 915 (1889). — Brühl, Ber. **24**, 3382 (1891).

[2] Brühl, Ber. **26**, 290 (1893). — Wahl, Ber. **32**, 1987 (1899).

[3] Haller, Dissert. Nancy 1879. — Haller, Ber. **29 Ref.**, 288 (1896). — Bredt u. Rosenberg, Ann. **289**, 1 (1896). — Lapworth, Journ. Soc. **77**, 1053 (1900). — Lapworth u. Chapman, Chem. Centralbl. **1901 I**, 698.

[4] Bishop, Claisen u. Sinclair, Ann. **281**, 314 (1894). — Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 32 (1900). — Michaelis u. Flemming, Ber. **34**, 1291 (1901).

[5] B. Tingle, Journ. Soc. **57**, 653 (1890). — B. Tingle u. A. Tingle, Am. chem. Journ. **21**, 238 (1899); **23**, 214 (1900).

halten des Camphers gegen salpetrige Säure hervor. Durch Behandlung mit Natriumalkoholat und Isoamylnitrit wird der **Isonitrosocampher**[1] $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N\cdot OH\\ |\\ CO\end{array}\right.$ gewonnen.

Isonitrosocampher bildet gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 153°. Durch Hydroxylamin wird er in Campherdioxim $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N\cdot OH\\ |\\ C{=}N\cdot OH\end{array}\right.$, von dem drei verschiedene Isomere aufgefunden wurden, übergeführt[2]. Concentrirte Schwefelsäure isomerisirt den Isonitrosocampher unter Ringaufspaltung zu Camphersäureimid:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N\cdot OH\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad >NH\,.\\ CO\end{array}\right.$$

Durch Behandlung des Isonitrosocamphers mit salpetriger Säure oder Natriumbisulfit wird die Isonitrosogruppe eliminirt (vgl. Bd. I, S. 849), und es entsteht ein 1.2-Diketon der Campherreihe, das **Campherchinon**[3] $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO.\end{array}\right.$, welches in goldgelben, leicht flüchtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 198° krystallisirt. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf camphocarbonsaures Natrium entsteht unter Kohlensäureentwickelung das Monophenylhydrazon dieser Verbindung[4] $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{array}\right.$. Beim Kochen des Campherchinons mit alkoholischem Kali tritt Ringaufspaltung unter Bildung von Camphersäure $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}\right.$ ein (vgl. S. 1013 ff.).

Durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Campherchinon in **Oxycampher**[5] $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot OH\\ |\\ CO\end{array}\right.$ vom Schmelzpunkt 203—204° über. Verbindungen derselben Zusammensetzung[6], deren Identität aber noch nicht nachgewiesen ist, sind mehrere bekannt. Interessant ist das sogenannte **Campherol**[7] — ein Oxycampher, welcher nach dem Verfüttern von Campher bei Thieren im Harn als **Camphogly-**

---

[1] Claisen u. Manasse, Ann. **274**, 73 (1893). — Arzruni, ebenda. — Oddo, Gazz. chim. **23 I**, 300 (1893).

[2] Manasse, Ber. **26**, 241 (1893). — Angelico u. Montalbano, Gazz. chim. **30 II**, 288 (1900).

[3] Claisen u. Manasse, Ber. **22**, 531 (1889). Ann. **274**, 84 (1893). — Aschan, Ber. **27**, 1447 (1894). Ber. **30**, 657 (1897). — Angeli, Gazz. chim. **24 II**, **321** (1894). — Lapworth, Journ. Soc. **69**, 323 (1896). — Oddo, Gazz. chim **27 II**, 117 (1897). — Manasse u. Samuel, Ber. **31**, 3259 (1898). — Bredt, Rochussen u. Monheim, Ann. **314**, 388 (1901). — Lapworth u. Chapman, Journ. Soc. **79**, 380 (1901).

[4] Betti, Ber. **32**, 1995 (1899).

[5] Manasse, Ber. **30**, 659 (1897). — Lapworth u. Chapman, Journ. Soc. **79**, 384 (1901).

[6] Wheeler, Ann. **146**, 83 (1868). — Kachler u. Spitzer, Ann. **200**, 358 (1879). — Schiff, Ber. **13**, 1404 (1880). — Schrötter, Monatsh. **2**, 226 (1881).

[7] Schmiedeberg u. Meyer, Ztschr. f. physiol. Chem. **3**, 422 (1879).

tung von Glykuronsäure (Bd. I, S. 951) entsteht.

Durch Reduction wird aus dem Isonitrosocamph

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} CH\cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$$ gewonnen, welcher bei 240° siedet,

α-Amidoketonen verhält und Gegenstand mehrfacher
Acetessigester vereinigt er sich zu **2-Methylcamphen**

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} C-NH-C\cdot CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ C\text{———}C\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$ und mit Aethyleno

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} C-NH-CH_2 \\ \| \qquad\quad | \\ C-O-CH_2 \end{matrix} .$$

Durch weitere Reduction entsteht aus dem Amid

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} CH\cdot NH_2 \\ | \\ CH\cdot OH \end{matrix}$$, aus dem durch Wasserabspaltung

bereitet wird.

Während das Camphenamin mit salpetriger Säu
stoffs einen tertiären Alkohol $C_{10}H_{15}\cdot OH$ liefert, reagir
salpetriger Säure ähnlich wie der Glykokollester (vg
einer Diazoverbindung:

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} CH\cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \longrightarrow C_8H_1$$

Der **Diazocampher**[4] schiesst in orangerothen Krystal

Beim Erhitzen des Diazocamphers bilden sich zwe
$C_{10}H_{14}O$, ein ungesättigtes Keton der Campherreihe (
camphanon:

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} C:N\cdot N:C \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\quad OC \end{matrix} \rangle C_8H_1$$

welches mit verdünnten Säuren in Hydrazin und Can

Halogensubstitutionsprodukte. Bei d
tritt das Halogen vorwiegend in die α-Stellung

es bilden sich zunächst Derivate der Formel

die Chlor- und Brom-Verbindungen sterische

---

[1] Schiff, Ber. 13, 1404 (1880). — Kachler u. S
Cazeneuve, Bull. [3] 2, 716 (1889). — Claisen u. Ma
Angeli, Gazz. chim. 24 II, 318 (1894). — Rupe, Ber
Pritzkow, Ber. 32, 1538 (1899).

[2] Duden u. Treff, Ann. 313, 25 (1900). — D
59 (1900).

[3] Knorr u. Duden, Ann. 307, 187 (1899).

[4] Angeli, Gazz. chim. 24 II, 318 (1894). — R
(1896). — Oddo, Gazz. chim. 27 II, 117 (1897).

Zu denselben Produkten gelangt man, wenn der Cyancampher oder die Camphocarbonsäure chlorirt oder bromirt und die entstehenden Produkte verseift oder geschmolzen werden[1]:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CBr\cdot CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CHBr\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CBr\cdot COOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \nearrow$$

α-**Chlorcampher**[2] $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CHCl\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 92°, der *α'*-**Chlorcampher**[3] schmilzt bei 100°. Beide Chlorcampher geben bei der Oxydation Camphersäure (Balbiano).

α-**Bromcampher**[4] $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot Br\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ bildet monokline Prismen vom Schmelzpunkt 76°, der *α'*-**Bromcampher**[5] schmilzt bei 61°.

Wird Bromcampher — in Toluol gelöst — mit Natrium behandelt, so geht er in Dicampher[6] und Dicamphendion über[6]:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CH\\ |\quad\quad |\\ CO\quad OC\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}, \quad C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C{=\!=}C\\ |\quad\quad |\\ CO\quad OC\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}.$$

Eine grössere Anzahl weiterer Halogenderivate[7] des Camphers sind bekannt, deren Constitution mehr oder weniger festgelegt ist.

---

[1] Schiff u. Puliti, Ber. **16**, 888 (1883). — Haller, Dictionaire de chim. Würtz 2. Spl. Bd. I, 913 (1893). — Aschan, Ber. **27**, 1445 (1894). — Oddo, Gazz. chim. **27 II**, 122 (1897).

[2] Cazeneuve, Bull. [2] **39**, 501 (1883). — Cazeneuve u. Morel, Bull. [2] **44**, 161 (1885). — Balbiano, Gazz. chim. **17**, 96 (1887). — Vittenet, Bull. [3] **17**, 705 (1897).

[3] Cazeneuve, Bull. [2] **39**, 117 (1883). — Balbiano, Gazz. chim. **17**, 242 (1887).

[4] Swarts, Ztschr. Chem. **1866**, 628. — Perkin, Ann. Spl. **4**, 124 (1866). — Maisch, Jb. **1873**, 499. — Gault, Jb. **1874**, 538. — Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 110 (1878). — Friedel, Ann. ch. [5] **14**, 110 (1878). — Armstrong u. Matthews Ber. **11**, 150 (1878). — Keller, Jb. **1880**, 726. — Schiff, Ber. **13**, 1407 (1880). — Bodewig, Jb. **1881**, 626. — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **3**, 205 (1882). — Balbiano, Gazz. chim. **17**, 242 (1884). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 348 (1885). — Goldschmidt u. Koreff, Ber. **18**, 1635 (1885). — Haller, Compt. rend. **105**, 66 (1887). — Gladstone, Journ. Soc. **59**, 590 (1891). — Moureu, Bull. [3] **17**, 552 (1897). — Lowry, Journ. Soc. **73**, 569 (1898).

[5] Marsh, Journ. Soc. **59**, 968 (1891). — Vgl. auch Amstrong u. Lowry, Chem. Centralbl. **1902 I**, 196. — Forster, Chem. Centralbl. **1902 I**, 196.

[6] Silva, Bull. **23**, 230 (1875). — Schiff, Gazz. chim. **10**, 332 (1880). — Oddo, Gazz. chim. **23 II**, 321 (1893); **27 I**, 149; **27 II**, 117 (1897). — Höchster Farbwerke, Chem. Centralbl. **1898 I**, 295.

[7] Swarts, Jb. **1862**, 462. — Wheeler, Ann. **146**, 81 (1868). — Dubois, Jb. **1882**, 770. — De la Royère, Bull. [2] **38**, 580 (1882). — Cazeneuve, Bull. [2] **44**, 116 (1885); [3] **2**, 710 (1889). — Kipping u. Pope, Journ. Soc. **67**, 377 (1895).

Hier soll noch der α-**Dibromcampher**[1] $C_8H_{14}\langle{}^{CBr_2}_{CO}$ Erwähnung finden, welcher durch Bromirung des α-Bromcamphers entsteht. Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 120° lagert er sich in den β-**Dibromcampher**[2] $C_8H_{14}\langle{}^{CBr_2}_{CO}$ um. Durch Einwirkung hydrolytischer Agentien geht der α-Dibromcampher in die Bromcamphorensäure[3] $C_{10}H_{15}BrO_3$ über (vgl. S. 1028).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher bildet sich **Dichlorcamphan**[4] $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Nitroderivate. Bei der Behandlung der α-Halogenderivate des Camphers mit concentrirter Salpetersäure entstehen Halogennitrosubstitutionsprodukte desselben[5] (Schiff u. Cazeneuve)

$$C_8H_{14}\langle{}^{CHCl}_{CO} \longrightarrow C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{NO_2}_{Cl}}_{CO} .$$

Durch Reduction mit Zinkkupfer kann das Halogen gegen Wasserstoff ersetzt und halogenfreier α-Nitrocampher erhalten werden:

$$C_8H_{14}\langle{}^{CCl\cdot NO_2}_{CO} \longrightarrow C_8H_{14}\langle{}^{CH\cdot NO_2}_{CO} \quad \text{oder} \quad C_8H_{14}\langle{}^{C{=}NO_2H}_{CO} .$$

Der α-**Nitrocampher**[6] bildet monokline Prismen, die bei 102° schmelzen und ist eine starke Säure, welche Salze bildet und Carbonate zerlegt.

Bei der Reduction des Nitrocamphers mit Natriumamalgam entsteht α-Amidocampher (vgl. S. 1005).

Besonders verdienen die **Sulfonsäurederivate** des Camphers hervorgehoben zu werden, da sie in der experimentellen Bearbeitung stereo-

---

[1] Armstrong u. Matthews, Ber. **11**, 150 (1878). — R. Schiff, Ber. **14**, 1379 (1881). — Swarts, Ber. **15**, 1621 (1882). — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **4**, 480 (1883). — Alvisi, Gazz. chim. **22 I**, 267 (1892). — Forster, Chem. News **72**, 314 (1895). — Lowry, Journ. Soc. **73**, 587 (1898). — Lapworth u. Capman, Journ. Soc. **77**, 309 (1900).

[2] Zepharovich, Monatsh. **3**, 231 (1882). — Swarts, Ber. **15**, 2135 (1882). — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **4**, 486 (1883).

[3] Lapworth, Journ. Soc. **75**, 1134 (1899).

[4] Pfaundler, Ann. **115**, 29 (1860). — Louguinine u. Lippman, Ann. Spl. **5**, 260 (1867). — Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 108 (1878). — Ballo, Ann. **197**, 336 (1879). — Spitzer, Monatsh. **1**, 319 (1880). — Marsh u. Gardner, Journ. Soc. **71**, 288 (1897).

[5] Schiff u. Puliti, Ber. **16**, 888 (1883). — Cazeneuve, Bull. [2] **39**, 503 (1883). — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **4**, 566 (1883). — Cazeneuve u. Morel, Bull. [2] **44**, 165 (1885). — Lapworth u. Kipping, Journ. Soc. **69**, 304 (1896). — Lowry, Journ. Soc. **73**, 986 (1898).

[6] Schiff, Ber. **13**, 1403 (1880). — Cazeneuve, Bull. [2] **47**, 920 (1887); [3] **2**, 707 (1889). — Morel, Bull. [2] **47**, 922 (1887). — Berthelot u. Petit, Ann. ch. [6] **20**, 7 (1890). — Tarugi, Gazz. chim. **24 I**, 529 (1894). — Pescetta, Gazz. chim. **25 II**, 418 (1895). — Lowry, Journ. Soc. **73**, 986 (1898); **75**, 211 (1899).

chemischer Fragen als technische Hülfsmittel zur Spaltung basischer racemischer Verbindungen in ihre optisch activen Componenten neuerdings erfolgreichste Anwendung gefunden haben; sie haben sich für diesen Zweck gegenüber der früher meist als active Säure benutzten Weinsäure als weit wirksamer erwiesen. Mit ihrer Hülfe gelang es POPE und PEACHEY optisch-active Verbindungen zu gewinnen, deren Activität nicht auf die Asymmetrie von Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann, sondern auf dem Vorhandensein asymmetrischer fünfwerthiger Stickstoffatome bezw. asymmetrischer vierwerthiger Schwefel- oder Zinn-Atome beruht.

Diese Sulfonsäuren werden gewonnen durch Sulfonirung des Camphers selbst oder seiner Halogenderivate mit rauchender Schwefelsäure

$$C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH\cdot SO_3H\\ |\\ CO\end{matrix}\right. ; \quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CHBr\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CBr\cdot SO_3H\\ |\\ CO\end{matrix}\right. .$$

Die **Camphersulfonsäure**[1] bildet zerfliessliche Prismen, welche bei 193° schmelzen und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Ihre optische Drehung beträgt in 10 %iger wässeriger Lösung $[\alpha]_D = +21^0$.

Darstellung der Camphersulfonsäure nach REYCHLER: 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden unter Kühlung mittels Kältemischung mit 1 Mol.-Gew. H_2SO_4 (66 Bé) versetzt und hierzu 1 Mol.-Gew. grob gepulverter Campher gegeben. Nach drei Tagen sind ca. 40 % der krystallisirten Camphersulfonsäure, aber erst nach einigen Wochen 50 % auskrystallisirt. Die abgesaugten Krystalle werden mit Äther gewaschen und getrocknet.

Das Oxim der Camphersulfonsäure schmilzt bei 177—178°.

Die **Bromcamphersulfonsäure**[2] krystallisirt in tetragonalen Pyramiden, die bei 195—196° schmelzen.

Unter anderen Bedingungen erleidet der Campher bei der Behandlung mit Schwefelsäure Ringveränderungen; es entsteht dann je nach der Temperatur Carvenon[3] (vgl. S. 924) oder unter weitgreifender Umlagerung Acetoxylol[4] $CH_3\cdot CO(4)C_6H_3(CH_3)_2(1.2)$ (vgl. S. 1030).

---

[1] KIPPING u. POPE, Journ. Soc. **63**, 573 (1893). — LAPWORTH u. KIPPING, Chem. Centralbl. **1897 I**, 103. — REYCHLER, Bull. [3] **19**, 120 (1898). — POPE u. PEACHEY, Journ. Soc. **75**, 1127 (1899); **77**, 1072 (1900). — AMSTRONG u. LOWRY, Chem. Centralbl. **1901 II**, 417.

[2] KIPPING u. POPE, Journ. Soc. **63**, 576 (1893); **67**, 354 (1895). — LAPWORTH u. KIPPING, Journ. Soc. **71**, 1 (1897). — WALDEN, Ztschr. f. physik. Chem. **15**, 199 (1894). — LAPWORTH, Journ. Soc. **75**, 558 (1899).

[3] MARSH u. HARTRIDGE, Journ. Soc. **73**, 852 (1898). — BREDT, Ann. **314**, 369 (1901).

[4] AMSTRONG u. KIPPING, Journ. Soc. **63**, 75 (1893).

Constitution des Camphers.

Wie im Vorhergehenden ausführlich dargelegt wurde, ist der Campher ein gesättigtes Keton, das in optisch-activen Modificationen auftritt und die Gruppe $\begin{matrix}\cdot CO \\ | \\ \cdot CH_2\end{matrix}$ enthält.

Der Campher wird leicht in Derivate des p-Cymols übergeführt. So liefert er beim Erhitzen mit Fünffach-Schwefelphosphor p-Cymol, mit Jod Carvacrol (Dumas, Kekulé, Armstrong[1]). Aus letzterem Uebergang kann man folgern, dass neben der CO-Gruppe sich ein Methyl im Campher-Ringsystem befindet. Dies wird weiter bestätigt durch seine Umlagerung in das isomere Carvenon (S. 924) (Bredt[2]):

$$C_6H_{11}\left\{\begin{matrix}:C\cdot CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ \cdot CH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow \begin{matrix} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CO \\ H_2C & & CH \\ & C\cdot CH(CH_3)_2 & \end{matrix}.$$

Da der Campher ein gesättigtes, Carvenon aber ein ungesättigtes Keton ist, muss dieser Isomerisirung eine Ringaufspaltung, d. h. Aufrichtung einer Kohlenstoffbrücke, vorhergehen, ganz ähnlich derjenigen von Caron in Carvenon (vgl. S. 971):

$$\begin{matrix} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & CH_3 & CO \\ & CH_3-C & \\ H_2C & & CH \\ & CH & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CO \\ & & \\ H_2C & & CH \\ & C\cdot CH(CH_3)_2 & \end{matrix}.$$

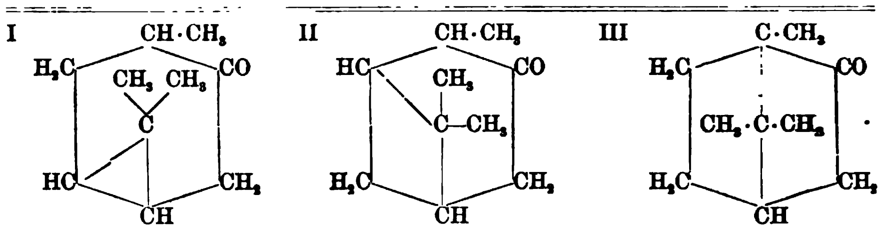
An der Bildung dieser Brücke muss Kohlenstoff 8 (Menthan-Bezifferung) betheiligt sein, wie sich aus der von Wagner[3] beobachteten Bildung des Terpineolacetats bei der Einwirkung von Silberacetat auf Bornyljodid schliessen lässt. Letzteres ist das Jodid $C_{10}H_{17}J$, welches dem Borneol $C_{10}H_{17}\cdot OH$ entspricht — dem secundären Alkohol des Camphers, der in einfachem Zusammenhange mit dem letzteren steht

Wie ist nun die Brücke beschaffen? Sie kann einen Drei-, Vier- oder Fünf-Ring gebildet haben:

---

[1] Ber. **16**, 2259 (1883).
[2] Cöthener Chem. Ztg. **24**, 858 (1900). Ann. **314**, 369 (1900).
[3] Wagner u. Brickner, Ber. **32**, 2324 (1899).



Von vornherein ist nur der Fünfring wahrscheinlich, da I bei der Oxydation Caronsäure (S. 972—973) liefern müsste, II mit Pinocamphon (vgl. S. 980) identisch ist.

Die Gegenwart des Fünfrings wird ferner gestützt:

Erstens durch das Verhalten des Camphers bei der Oxydation. Hierbei entsteht unter Sprengung der Gruppe $\begin{matrix}\cdot CO\\ |\\ \cdot CH_2\end{matrix}$ eine Säure mit gleicher Kohlenstoffzahl, die Camphersäure $C_8H_{14}\begin{matrix}\cdot COOH\\ \cdot COOH\end{matrix}$. Die letztere ist eine Dicarbonsäure des Trimethylcyclopentans. Denn sie liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Verlust eines Kohlenstoffatoms und Aufspaltung des Cyclopentanrings die dreibasische Camphoronsäure, deren von Bredt aufgestellte Constitution[1] durch die Synthese von Perkin jr. und J. Thorpe[2] bewiesen ist (vgl. S. 1018 bis 1019). Aus der Constitution der letzteren lässt sich auf diejenige der Camphersäure folgender Rückschluss ziehen:

```
COOH COOH                        CH₂——CH·COOH
|     |                          |     |
| CH₃·C·CH₃        ——→           | CH₃·C·CH₃     .
|     |                          |     |
CH₂——C——COOH                     CH₂——C——COOH
      |                                |
      CH₃                              CH₃
Camphoronsäure                   Camphersäure
```

Zur gleichen Auffassung führt das Verhalten der Camphersäure gegen Permanganat, durch welches Reagens sie glatt in Oxalsäure und eine zweibasische, oxydartige Säure $C_8H_{12}O_5$ gespalten wird (Balbiano[3]):

```
CH₂—⋮—CH——COOH              COOH          ┌————CH·COOH
|    ⋮ |                     |             |     |
| CH₃·C·CH₃       ——→        |       +     O CH₃·C·CH₃   .
|    ⋮ |                     |             |     |
CH₂—⋮—C—— COOH               COOH          └————C·COOH
       |                                         |
       CH₃                                       CH₃
```

Bei der Reduction mit Jodwasserstoff entsteht aus dieser Säure $C_8H_{12}O_5$ die $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure bezw. $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarlactonsäure:

[1] Ber. **26**, 3047 (1893). [2] Chem. Centralbl. **1897**, I, 813.
[3] Ber. **32**, 1017 (1899).

$$COOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH ; \quad COOH \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO.$$

(Im zweiten Formelbild sind CH und CO durch ein Brücken-O verbunden.)

Die $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure [1] ist ebenfalls synthetisch erhalten worden.

Der Abbau des Camphers einerseits zu Camphoronsäure, andererseits zu $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure zeigt mit Bestimmtheit, dass die drei Methylgruppen an zwei Kohlenstoffatomen haften, welche direct mit einander verbunden sind. Dieser Bedingung genügt aber von den drei der aufgestellten Möglichkeiten lediglich die Formel III.

Zweitens durch das Verhalten des Camphers bei der Reduction. Bei der Reduction des optisch-activen Bornyljodids wird durch Austausch des Jods gegen Wasserstoff ein optisch-inactiver Kohlenwasserstoff, das Camphan, gewonnen (O. ASCHAN [2]). Dieser Umstand ist nur dann (ohne Annahme einer Racemisirung) zu erklären, wenn die vorherbestehende Asymmetrie bei diesem Vorgange aufgehoben wird und das Camphan selbst eine symmetrische Configuration (IV) besitzt. Ein Camphan mit viergliedriger Brücke (V) müsste asymmetrisch bleiben:

	C·CH_3	
H_2C		CHJ
	CH_3·C·CH_3	
H_2C		CH_2
	CH	

⟶

IV

	C·CH_3	
H_2C		CH_2
	CH_3·C·CH_3	
H_2C		CH_2
	CH	

;

V

	HC·CH_3	
HC	CH_2	CH_2
	C—CH_3	
H_2C		CH_2
	CH	

.

Dass der Fünfring in den Campherderivaten (bezw. der nahe verwandten Fenchongruppe) vorkommt, geht endlich sicher aus der Constitution der Apocamphersäure oder Norcamphersäure hervor. Diese Säure entsteht aus Bornylchlorid bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Camphersäure (GARDNER u. COCKBURN [3]). Ihre Constitution ist aber durch die Synthese bewiesen (G. KOMPPA [4]), vgl. S. 1043—1044.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$$

Campher

⟶

	CH_3
	C·COOH
H_2C	
	CH_3·C·CH_3
H_2C	
	CH·COOH

Camphersäure

⟶

H_2C	CH·COOH
	CH_3·C·CH_3
H_2C	CH·COOH

Apocamphersäure .

---

[1] PERKIN jr. u. THORPE, Journ. Soc. **75**, 61 (1899). Durch Anlagerung von Natriumcyanessigester an Dimethylacrylester entsteht $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN)Na \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; aus diesem Ester wird durch Methyliren und Verseifen $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bereitet, vgl. BLANC, Bull. [3] **25**, 68 (1901).

[2] Ann. **316**, 196 (1901). [3] Chem. Centralbl. **1898** I, 575.

[4] Ber. **34**, 2472 (1901).

C·CH₃ — structural formula omitted in text; labels:

H_2C — $C{\cdot}CH_3$ — CO

$CH_3{\cdot}C{\cdot}CH_3$

H_2C — CH — CH_2 .

Mit dieser Formel lassen sich jetzt nach BREDT bequem alle Umwandlungs und Abbauprodukte erklären (vgl. S. 962 ff. historischer Ueberblick über die Erkenntnis der Campher-Constitution).

Aufspaltungs- und Abbau-Produkte des Camphers.

Am Beginn der eben gegeben Ableitung der Campherformel (S. 100 sind schon die wichtigen Uebergänge erwähnt, die vom Campher unter Sprengung der „Isopropylen-Brücke“ in die Cymol- bezw. Hydrocymol-Reihe führen. Unter diesen Uebergängen, welche die beiden Fünfringe des bicyclischen Camphersystems spalten, dem Sechsring aber seinen Bestand lassen, ist der durchsichtigste die Carvenon-Bildung.

Sehr eingehend ist eine Reihe von Aufspaltungsprodukten untersucht, bei deren Bildung die Ringsprengung neben der Carbonylgruppe erfolgt, also der Sechsring und der carbonylhaltige Fünfring geöffnet werden, während der carbonylfreie Fünfring geschlossen bleibt. Als das einfachste Umwandlungsprodukt dieser Art ist die **Campholsäure**

$$C_{10}H_{18}O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}\right.$$

zu betrachten; sie entsteht durch einfache Hydrolyse:

$$\text{Campher } (H_2C,\ C{\cdot}CH_3,\ CO,\ CH_3{\cdot}C{\cdot}CH_3,\ H_2C,\ CH,\ CH_2) + H_2O \longrightarrow \text{Campholsäure } (H_2C,\ C{\cdot}CH_3,\ COOH,\ CH_3{\cdot}C{\cdot}CH_3,\ H_2C,\ CH,\ CH_3),$$

indem Campher mit Natrium und Xylol 24 Stunden auf 280° erhitzt, das Reactionsprodukt dann mit Wasser behandelt wird. Sie schmilzt bei 105—106°; das Anilid krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 91°; durch Alkohol und Salzsäure lässt sie sich nicht esterificiren.

Analoge Aufspaltungen wie zur Campholsäure erleiden die Derivate des Camphers, welche durch Substitution der Methylengruppe entstanden sind. So bildet der Benzalcampher beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig die **Benzylidencampholsäure**[2].

---

[1] DELALANDE, Ann. **38**, 337 (1841). — MALIN, Ann. **145**, 201 (1867). — KACHLER, Ann. **162**, 259 (1872). — MONTGOLFIER, Ann. ch. [5] **14**, 99 (1878). — ERRERA, Gazz. chim. **22** I, 205 (1892). — GUERBET, Bull. [3] **11**, 426, 610 (1894). Ann. ch. [7] **4**, 289 (1895). — HALLER u. BLANC, Compt. rend. **130**, 376 (1900).

[2] HALLER u. MINGUIN, Compt. rend. **130**, 1362 (1900).

$$C_8H_{14}\langle {CH{=}CH\cdot C_6H_5 \atop COOH}.$$

Besonders interessant ist die Bildung eines Carboxylderivats der Campholsäure, der sogenannten **Homocamphersäure** (früher „Hydroxy-camphocarbonsäure" genannt), beim Kochen des Cyancamphers mit Kalilauge (Haller[1]) (vgl. S. 1003):

$$C_8H_{14}\langle {CH\cdot CN \atop CO} \longrightarrow C_8H_{14}\langle {CH_2\cdot COOH \atop COOH}.$$

Bei der trockenen Destillation ihres Calciumsalzes entsteht d-Campher. Dieser Vorgang stellt eine partielle Synthese[1,2] des d-Camphers dar und spricht dafür, dass die Homocamphersäure ein Abkömmling der Adipinsäure — und nicht, wie dies aus früher discutirten Campherformeln sich ergeben hätte, der Glutarsäure — ist:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} C\cdot CH_3 \\ H_2C \qquad\qquad COOH \\ CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C \qquad\qquad CH_2\cdot CO_2H \\ CH \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} C\cdot CH_3 \\ H_2C \qquad\qquad CO \\ CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C \qquad\qquad CH_2 \\ CH \end{array} \end{array}.$$

Denn er ist der Bildung des Cyclopentanons aus Adipinsäure vollkommen analog (vgl. S. 26—27, 28).

Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Campholsäure in **Camphersäure** übergeführt, welche auch direct durch gleiche Behandlung des Camphers selbst entsteht:

$$C_8H_{14}\langle {CO \atop CH_2} \longrightarrow C_8H_{14}\langle {COOH \atop COOH} \longleftarrow C_8H_{14}\langle {COOH \atop CH_3}.$$

Diese Säure ist schon sehr lange bekannt; Kosegarten[3] beobachtete sie zuerst, als er dem Campher durch gründliche Tractirung mit conc. Salpetersäure seinen Phlogiston entziehen wollte. Ihre Zusammensetzung als eine Dicarbonsäure der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ wurde später von Malaguti, Liebig und Laurent ermittelt.

Es sind im Ganzen vier optisch-active Camphersäuren[4], von denen je zwei einander als enantiomorphe Modificationen entsprechen, und deren beide Racemformen genau bekannt (O. Aschan). Die Bredt'sche

---

[1] Haller, Compt. rend. **109**, 68, 112 (1889); **122**, 446 (1896).

[2] Bredt u. Rosenberg, Cöthener Chem. Ztg. **19**, 1755 (1895); Ann. **289**, 1 (1896).

[3] Vgl.: Roscoe u. Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie IV, 1170 (Braunschweig 1886 bis 1889).

[4] Ueber die Beziehungen der raumisomeren Camphersäuren zu einander vgl. besonders: Aschan, structur- und stereochemische Studien in der Campher-Gruppe (Helsingfors 1895). Ann. **316**, 196 (1901).

Formel erklärt die Existenz dieser vier Säuren hinlänglich, da sie zwei ungleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. Die vier Configurationen[1] können folgendermassen schematisch dargestellt werden:

```
                    H                                 H
H2C ----------- C <                   H2C ----------- C <
 |              |   COOH               |              |   COOH
 |   (CH3)2 : C            ⇄           |   (CH3)2 : C              ;
 |              |   CH3                |              |   COOH
H2C ----------- C <                   H2C ----------- C <
                    COOH                                  CH3
    d-Camphersäure                        l-Isocamphersäure

                    COOH                              COOH
H2C ----------- C <                   H2C ----------- C <
 |              |   H                  |              |   H
 |   (CH3)2 : C            ⇄           |   (CH3)2 : C              .
 |              |   COOH               |              |   CH3
H2C ----------- C <                   H2C ----------- C <
                    CH3                                   COOH
    l-Camphersäure                        d-Isocamphersäure
```

Die **d-Camphersäure**[2], auch gewöhnliche Camphersäure genannt, wird aus d-Campher beim Erhitzen mit Salpetersäure gewonnen. Sie schmilzt bei 187°; $[\alpha]_D = +47{,}8°$ in 10%iger alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder mit Acetylchlorid bildet sie ein Anhydrid, das **d-Camphersäureanhydrid**[3] vom Schmelzpunkt 221°, welches in Benzollösung linksdrehend ist. Die **l-Camphersäure**[4] entsteht durch Oxydation des Matricariacamphers (l-Campher), sie gleicht in jeder Beziehung der d-Camphersäure.

[1] Die Vertheilung zwischen d- und l-Modification in den schematischen Formeln ist natürlich willkürlich.

[2] Laurent, Ann. **22**, 135 (1837). — Gerhardt u. Lies-Bodart, Ann. **72**, 293 (1849). — Moitessier, Ann. **120**, 252 (1861). — Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. **145**, 205 (1868). — V. Meyer, Ber. **3**, 117 (1870). — Wreden, Ann. **163**, 323 (1872). — Kachler, Ann. **191**, 143 (1878). — Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 5 (1878). — Maissen, Gazz. chim. **10**, 280 (1880). — Schroeder, Ber. **13**, 1072 (1880). — Ballo, Ber. **14**. 335 (1881). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 349 (1885). — Berthelot, Bull. [2] **45**, 70 (1886). — Haller, Compt. rend. **104**, 68 (1887). — Gal u. Werner, Bull. [2] **47**, 163 (1887). — Hartmann, Ber. **21**, 221 (1888). — Manning u. Edwards, Am. chem. journ. **10**, 233 (1888). — Louguinine, Compt. rend. **107**, 624 (1889). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 404 (1889). — Jungfleisch, Compt. rend. **110**, 791 (1890). — Brühl, Ber. **24**, 3409 (1891). — Friedel, Compt. rend. **113**, 825 (1891). — Gladstone, Journ. Soc. **59**, 590 (1891). — Brühl u. Braunschweig, Ber. **25**, 1802 (1892). — Osann, Ber. **25**, 1808 (1892). — Noyes, Am. chem. journ. **16**, 501 (1894). — O. Aschan, l. c. — Krafft u. Weinlandt, Ber. **29**, 2241 (1896). — Vanino u. Thiele, Ber. **29**, 1728 (1896). — Walden, Ber. **29**, 1700 (1896) — Étard, Compt. rend. **130**, 570 (1900).

[3] Gerhard u. Chiozza, Ann. **87**, 294 (1852). — Anschütz, Ber. **10**, 1884 (1877). — Marsh, Chem. News **60**, 307 (1889). — Brühl, Ber. **24**, 3736 (1891). — Oddo und Manuelli, Chem. Centralbl. **1897 I**, 40. — Auwers, Ber. **31**, 2112 (1898).

[4] Chautard, Jb. **1863**, 556. — Louguinine, Compt. rend. **107**, 624 (1888). — Jungfleisch, Compt. rend. **110**, 791 (1890). — Aschan, l. c.

Die **r-Camphersäure** [1] wird durch Vermischen der Lösungen gleicher Theile d- und l-Camphersäure bereitet, wobei keine Erwärmung eintritt. Sie ist schwerer löslich als die activen Componenten und schmilzt bei 208°.

Die **l-Isocamphersäure** [2] erhält man durch Erhitzen von d-Camphersäure mit Eisessig und conc. Salzsäure während 8—10 Stunden im Rohr auf 180°. Zur Trennung von unveränderter d-Camphersäure wird mit Acetylchlorid behandelt, wobei nur letztere in ihr Anhydrid übergeht. Die Umlagerung erfolgt in einem Betrage von ca. 50%. Die l-Isocamphersäure schmilzt bei 171°, $[\alpha]_D = -48°$ in Alkohol.

Die **d-Isocamphersäure** [3] entsteht auf analogem Wege aus l-Camphersäure und besitzt die gleichen Eigenschaften bei entgegengesetztem Drehungsvermögen.

Durch Vereinigung gleicher Theile d- und l-Isocamphersäure wird die **r-Isocamphersäure** [3] bereitet, welche bei 191° schmilzt und von allen Camphersäuren am schwersten im Wasser löslich ist. Sie bildet sich auch durch Erhitzen der r-Camphersäure mit Eisessig und Salzsäure.

Da die Isocamphersäuren keine Anhydride bilden, so sind ihre beiden Carboxylgruppen im Sinne der oben gegebenen Formulirung in der trans-Stellung angeordnet zu denken.

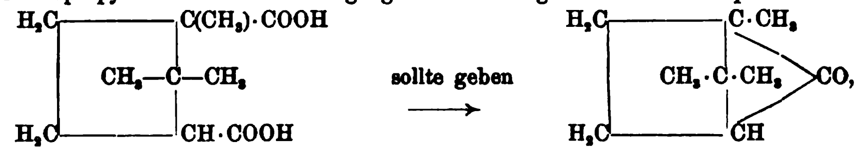
Besonders eingehend ist die gewöhnliche Camphersäure untersucht worden, da sie leicht zugänglich ist.

Verhalten der Camphersäure bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes. Bei dieser Reaction entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}O_4Ca = C_9H_{14}O + CaCO_3$$

Camphersaures Calcium Phoron

ein ungesättigtes Keton, welches infolge seiner Isomerie mit dem gewöhnlichen Phoron (Bd. I, S. 530) den Namen **Campherphoron** [4] führt. Dieses Keton steht aber nicht mehr in einfachen Beziehungen zur Camphersäure, sondern bildet sich unter Aufrichtung der Isopropylen-Brücke. Der Vorgang lässt sich folgendermassen interpretiren:



[1] Chautard, Ann. **127**, 121 (1863). — Jungfleisch, Bull. [2] **19**, 530 (1873). — Haller, Compt. rend. **104**, 68; **105**, 66 (1887). — Louguinine, Compt. rend. **107**, 624 (1888). — O. Aschan, l. c. — Debierne, Compt. rend. **128**, 1112 (1899).

[2] Wreden, Ann. **163**, 328 (1872). — Kachler, Ann. **191**, 146 (1878). — Friedel, Compt. rend. **108**, 978 (1889). — Marsh, Chem. News **60**, 307 (1889). — Jungfleisch, Compt. rend. **110**, 792 (1890). — O. Aschan, l. c. Ber. **27**, 2001 (1894). — Mahla u. Tiemann, Ber. **28**, 2153 (1895). — Auwers u. Schleicher, Ann. **309**, 343 (1900).

[3] Jungfleisch, Compt. rend. **110**, 792 (1890). — O. Aschan, l. c. — Walden, l. c.

[4] Gerhardt u. Lies-Bodart, Ann. **72**, 293 (1849). — Fittig, Ann. **112**, 311 (1859). — V. Meyer, Ber. **3**, 117 (1870). — Semmler, Ber. **25**, 3520 (1892). — Koenigs u. Eppens, Ber. **25**, 260 (1892); **26**, 810 (1893). — Bredt u. v. Rosenberg, Ann. **289**, 1 (1896). — Kerp, Ann. **290**, 144 (1896). — Harries u. Matfus, Ber. **32**, 1343 (1899). — Bouveault, Bull. [3] **23**, 160 (1900).

liefert statt dessen ⟶

```
H₂C————CH·CH₃
 |          \
 |           CO .
 |          /
H₂C————C
        ‖
       C(CH₃)₂
```

Campherphoron

Die Constitution des Campherphorons ist durch Abbau, Reactionen und Synthese genau bewiesen worden. Bei der Oxydation erhält man Essigsäure, Ameisensäure und Methylglutarsäure (KOENIGS u. EPPENS). Durch Condensation von α-Methylcyclopentanon mit Aceton lässt sich die Synthese bewerkstelligen (BOUVEAULT):

```
H₂C————CH·CH₃                          CH₂·CH·CH₃
 |          \            CH₃            |      \
 |           CO  +  CO<         ⟶       |       CO      .
 |          /            CH₃            |      /
H₂C————CH₂                             CH₂——C=C(CH₃)₂
```

Die α-β-Stellung der doppelten Bindung ergiebt sich aus der Bildung eines **Hydroxylaminadditionsproduktes**

```
CH₂·CH·CH₃
 |      \
 |       CO
 |      /
CH₂—CH—C(NH·OH)(CH₃)₂
```

, welches bei der Oxydation einen wahren Nitrosokörper $C_9H_{15}O \cdot NO$ liefert. Das Campherphoron ist demnach ein niederes Kernhomologes des Pulegons (vgl. S. 918 ff.).

Verhalten der Camphersäure bei der Kalischmelze.[1] Wird die Camphersäure mit Kalihydrat geschmolzen, so bilden sich eine Reihe mit Wasserdampf flüchtiger und nicht flüchtiger Säuren. Unter den letzteren wurde neben Isopropylbernsteinsäure eine Säure $C_{10}H_{18}O_4$, die sogenannte **Dihydrocamphersäure** aufgefunden. Diese ist aber eine inactive aliphatische Säure, unter Ringsprengung der Camphersäure durch Aufrichtung der Isopropylengruppe entstanden:

```
H₂C————C(CH₃)·COOH              H₂C————CH(CH₃)·COOH
 |       |                        |
 |  CH₃—C—CH₃          ⟶          |     CH₃·CH·CH₃
 |       |                        |         |
H₂C————CH·COOH                  H₂C————CH·COOH
```

Camphersäure Dihydrocamphersäure

Ihre Constitution wurde dadurch aufgeklärt, dass sie auch bei der Oxydation des Benzalmenthons (S. 896) beobachtet wurde:

```
      CH·CH₃                               CH·CH₃
H₂C/      \C=CH·C₆H₅                H₂C/      \COOH
 |         |                 ⟶       |
H₂C\      /CO                       H₂C\      /COOH
      CH·CH(CH₃)₂                          CH·CH(CH₃)₂
```

Benzalmenthon Dihydrocamphersäure

[1] MAHLA u. TIEMANN, Ber. 28, 2151 (1895). — CROSSLEY u. PERKIN, Journ. Soc. 73, 1 (1898). — MARTINE, Compt. rend. 134, 1439 (1902).

Directer Abbau der Camphersäure. Auf die Oxydation der Camphersäure mit Permanganat und die daraus für die Constitution dieser Säure sich ergebenden Schlüsse ist schon S. 1010 hingewiesen worden.

Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$, eine Dinitrocapronsäure

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2:C\cdot COOH\\ |\\ CH_3\cdot C(NO_2)_2\end{array}$$

und andere Produkte[1], mit Chromsäure ebenfalls Camphoronsäure und ferner Trimethylbernsteinsäure.

Als erstes Produkt der Oxydation ist die **Camphansäure**[2] zu betrachten, welche aus Camphersäure durch Behandlung mit Brom und Wasser bereitet wird. Sie ist eine Lactonsäure, und ihre Constitution geht daraus hervor, dass sie sich aus dem **Bromcamphersäureanhydrid**[3,4] beim Kochen mit Wasser bildet:

```
H2C————————C(CH3)·COOH          H2C————————C(CH3)·CO
 |          |                    |          |         \
 |      CH3·C·CH3       ——>      |      CH3·C·CH3      O
 |          |                    |          |         /
H2C————————CH·COOH              H2C————————CBr·CO
   Camphersäure                    Bromcamphersäureanhydrid

              H2C————————C(CH3)·CO
               |          |       |
      ——>      |      CH3·C·CH3   O  .
               |          |      /
              H2C————————C·COOH
                 Camphansäure
```

Ihre Veränderungen durch Destillation u. s. w. werden später Behandlung finden (S. 1021 u. 1022).

Das primäre Oxydationsprodukt der Camphansäure ist die **Camphononsäure**[5]:

```
H2C————————C(CH3)·CO                 H2C————————C(CH3)·COOH
 |          |       |                 |          |
 |      CH3·C·CH3   O       ——>       |      CH3·C·CH3        .
 |          |      /                  |          |
H2C————————C——COOH                   H2C————————CO
   Camphansäure                        Camphononsäure
```

---

[1] Kachler, Ann. **159**, 302 (1871); **191**, 143 (1878). — Koenigs, Ber. **26**, 2337 (1893). — Bredt, Ber. **27**, 2092 (1894). — Mahla u. Tiemann, Ber. **28**, 2151 (1895).

[2] Kachler, Ann. **162**, 264 (1872). — Wreden, Ann. **163**, 333 (1872). — Fittig, Ann. **172**, 151 (1873). — Roser, Ber. **18**, 3112 (1885). — Fittig u. Woringer, Ann. **227**, 1 (1885). — Bredt, Ber. **26**, 3048 (1893). — Aschan, Ber. **27**, 3506 (1894). Ann. **290**, 187 (1896).

[3] Reyher, Inaug.-Diss., Leipzig 1891. — Bredt, Ber. **27**, 2097 (1894).

[4] Lapworth u. Lenton, Journ. Soc. **81**, 17 (1902).

[5] Lapworth u. Chapman, Journ. Soc. **77**, 446 (1900). — Lapworth u. Lenton, Journ. Soc. **81**, 17 (1902).

Mit stärkeren Mitteln — Salpetersäure oder Chromsäure — liefert die Camphansäure die optisch-active dreibasische **Camphoronsäure**[1], die auch direct aus Camphersäure oder Camphononsäure bei der gleichen Behandlung gewonnen werden kann:

```
H₂C——————C(CH₃)·CO                    H₂C——————C(CH₃)·COOH
 |       |      |                      |        |
 |  CH₃·C·CH₃   O         ——→          |  CH₃·C·CH₃           .
 |       |  ___/                       |        |
H₂C——————C—COOH                      HOOC      COOH
    Camphansäure                          Camphoronsäure
```

Die Wichtigkeit der Erkenntniss der Structur dieser Verbindung für die Aufklärung der Campherderivate ist schon mehrfach, besonders S. 965, hervorgehoben worden. Dort findet sich auch die Erklärung ihrer Constitution (Bredt).

Langsam erhitzt, schmilzt die Camphoronsäure bei 135° und geht unter Wasserverlust in die Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ über. Beim Bromiren des Chlorides der letzteren erhält man zwei isomere Bromanhydrocamphoronsäurechloride, welche beim Kochen mit Wasser in eine Oxycamphoronsäure bezw. ein Lacton einer Oxycamphoronsäure zerfallen.

Letzteres ist unter dem Namen **Camphoransäure** bekannt. Seine Constitution wird durch das Verhalten beim Schmelzen mit Kali aufgeklärt, wobei Spaltung in Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure erfolgt[2]:

```
H₂C——————C(CH₃)·COOH               HC———————————C(CH₃)·COOH
 |        |                         | \           |
 |  CH₃·C·CH₃          ——→          |  \     CH₃·C·CH₃
 |        |                         |   \         |
HOOC     COOH                     HOOC   O————————CO
   Camphoronsäure                       Camphoransäure

                 COOH          CH(CH₃)·COOH
                  |               |
      ——→         |     +    CH₃·C·CH₃
                  |               |
                 COOH            COOH
                          Trimethylbernsteinsäure
```

Die Synthese der inaktiven Camphoronsäure[3] wurde auf folgendem Wege ausgeführt. Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester werden bei Gegenwart von Zink (vgl. S. 757) zu β-Oxy-$\alpha\alpha\beta$-trimethylglutarsäureester condensirt; in diesem

---

[1] Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 85 (1878). — Kachler, Ber. **13**, 487 (1880). — Täuber, Inaug.-Diss., Breslau 1882. — Bredt, Ber. **18**, 2989 (1885). Ann. **292**, 55 (1896); **299**, 131 (1897). — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **6**, 173 (1885). — Bouveault, Bull. [3] **7**, 534 (1892). — Koenigs, Ber. **26**, 2337 (1893). — Hess, Ber. **28**, 2687 (1895). — Tiemann, Ber. **28**, 1089 (1895). — Hjelt, Ber. **29**, 1867 (1896). — Aschan, Ann. **302**, 51 (1898).

[2] Bredt, Ann. **299**, 150 (1898).

[3] Perkin jr. u. Thorpe, Journ. Soc. **71**, 1169 (1897. — Vgl. auch Schryver, Journ. Soc. **73**, 68 (1898).

wird mittelst Phosphorpentachlorid die β-Hydroxylgruppe gegen Chlor und darauf mittelst Cyankalium gegen Cyan ausgetauscht; der β-Cyan-$\alpha\alpha\beta$-trimethylglutarsäureester endlich wird zur Camphoronsäure verseift:

$$\begin{array}{ccccc} (CH_3)_2\cdot CBr\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & (CH_3)_2C\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & \\ + & \longrightarrow & | & \longrightarrow & \\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} (CH_3)_2C\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & (CH_3)_2C\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & (CH_3)_2C\cdot COOH \\ | & \longrightarrow & | & \longrightarrow & | \\ CH_3\cdot CCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & CH_3C(CN)\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 & & CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot COOH \\ & & & & | \\ & & & & COOH \end{array}$$

Derivate und Umwandlungsprodukte der Camphersäure. Die Camphersäure besitzt zwei verschieden gruppirte Carboxyle. Dementsprechend existiren zwei Reihen von solchen Derivaten, bei denen die eine Carboxylgruppe andere Umformungen erfahren hat als die zweite.

So bildet sie zweierlei saure Ester, die sogenannten Ortho- oder α- und die Allo- oder β-Camphersäure-Monoester[1].

Ueber das Camphersäure-Anhydrid s. S. 1014. — Das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäureanhydrid gewonnene Dichlorid[2] ist wahrscheinlich unsymmetrisch $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CCl_2\\ \quad\rangle O\\ CO\end{array}\right.$ (vgl. S. 583—584: Phtalylchlorid).

Das Camphersäureanhydrid wird mit Natriumamalgam zu **Campholid**[3], einem Analogon des Phtalids (S. 699 ff.), reducirt:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad\rangle O\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \quad\rangle O.\\ CO\end{array}\right.$$

Durch Umlagerung des Isonitrosocamphers (S. 1004) entsteht im Sinne der Beckmann'schen Reaction das **Camphersäureïmid**[4]:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N\cdot OH\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow -C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad\rangle NH.\\ CO\end{array}\right.$$

Neuerdings haben die Campheramidsäuren Bedeutung erlangt wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens beim Abbau, an welches sich eine

---

[1] Loir, Ann. ch. [3] **38**, 483 (1853). — Brühl, Ber. **28**, 1918 (1895). — Brühl u. Braunschweig, Ber. **25**, 1806 (1892); **26**, 284 (1893). — Osann, Ber. **25**, 1808 (1892). — Friedel, Ber. **25 Ref.**, 107 (1892). — Haller, Ber. **25 Ref.**, 665 (1892). — Walker, Ber. **26**, 600 (1893). — Wegscheider, Monatsh. **23**, 360 (1902).

[2] Moitessier, Ann. **120**, 252 (1861). — Friedel, Bull. [2] **50**, 182 (1888). — Marsh, Chem. News **60**, 307 (1889). — Winzer, Ann. **257**, 299 (1890).

[3] Haller, Bull. [3] **15**, 7, 984 (1896). — Forster, Journ. Soc. **69**, 36 (1896). — Baeyer u. Villiger, Ber. **32**, 3630 (1899).

[4] Ballo, Ann. **197**, 321 (1879). — Wallach u. Kamenski, Ann. **214**, 242 (1882). — Haller u. Arth, Compt. rend. **105**, 280 (1887). — Guareschi, Bull. [2] **49**, 299 (1888). — Winzer, Ann. **257**, 307 (1890). — Claisen u. Manasse, Ann. **274**, 81 (1893). — Noyes, Am. chem. Journ. **16**, 502 (1894). — Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. **12**, 12 (1893); **14**, 252 (1895). — Tafel u. Eckstein, Ber. **34** 3274 (1901).

weitgehende Discussion geknüpft hat. (Noyes, Walker, Lapworth, Blanc, Blaise, Tiemann, Bredt.) Heute lassen sich diese Verhältnisse an der Hand der Bredt'schen Camphersäureformel unter Berücksichtigung der pinakonähnlichen Umlagerung (vgl. S. 967) ohne Schwierigkeit erklären.

Von der Camphersäure leiten sich zwei **Campheramidsäuren** bezw. daraus durch Wasserentziehung zwei **Camphernitrilsäuren**[1] ab, die den Formeln entsprechen:

I
$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ H_2C\text{---}\dot{C}\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{---}CH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$$
α-Campheramidsäure

II
$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ H_2C\text{---}\dot{C}\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{---}CH\cdot COOH \end{array}$$
β-Campheramidsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ H_2C\text{---}\dot{C}\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{---}CH\cdot CN \end{array}$$
α-Camphernitrilsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ H_2C\text{---}\dot{C}\cdot CN \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{---}CH\cdot COOH \end{array}$$
β-Camphernitrilsäure

Die *α*-**Campheramidsäure**[2,3] wird durch Erwärmen von Isonitrosocampher mit Salzsäure erhalten (Schmelzp. 174—176°). Die *β*-**Campheramidsäure**[3] entsteht durch einstündiges Erhitzen des Camphersäureimids mit 10%iger Natronlauge (Schmelzpunkt 182—183°).

Die Bildung der *α*-Campheramidsäure aus Isonitrosocampher lässt darauf schliessen, dass ihr die Constitution der Formel I zukommt; dann bleibt für die *β*-Campheramidsäure nur Formel II übrig. Hiermit stehen die Ergebnisse des Abbaus dieser beiden Säuren im Einklang.

Mit Brom und Alkali liefern die Campheramidsäuren nach der Hofmann'schen Reaction (vgl. Bd. I, S. 371) zwei isomere Aminomonocarbonsäuren[4], welche mit salpetriger Säure zum Theil zu **Oxysäuren**, zum Theil zu ungesättigten Säuren zersetzt werden (vgl. S. 790):

$$\begin{array}{l} H_2C\text{---}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{---}CH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\text{---}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{---}CH\cdot NH_2 \end{array} \longrightarrow$$
α-Campheramidsäure — Aminodihydrolauronolsäure

[1] Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. **14**, 252 (1895). — Haller u. Minguin, Compt. rend. **123**, 216 (1896). — Oddo u. Leonardi, Gazz. chim. **26 I**, 409 (1896). — Tiemann, Lemme u. Kerschbaum, Ber. **33**, 2958 (1900).

[2] Auwers u. Schnell, Ber. **26**, 1522 (1893). — Claisen u. Manasse, Ann. **274**, 80 (1893).

[3] Noyes, Ber. **27**, 917 (1894). — Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. **14**, 258 (1895).

[4] Noyes, Am. chem. Journ. **16**, 307, 502 (1894).

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{—}CH\cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ HC{=}CH \end{array}$$

Oxydihydrolauronolsäure — γ-Lauronolsäure

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)CO\cdot NH_2 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{—}CH\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot NH_2 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{—}CH\cdot COOH \end{array} \longrightarrow$$

β-Campheramidsäure — Aminodihydrocampholytsäure

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot OH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{—}CH\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HC{=}C\cdot CH_3 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{—}CH\cdot COOH \end{array}.$$

Oxydihydrocampholytsäure — α-Campholytsäure

Aus der α-Campheramidsäure entsteht so eine Verbindung, welche γ-**Lauronolsäure**[1] genannt wurde. Diese Säure ist identisch mit der Allocampholytsäure, die durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Allocamphersäuremonoäthylesters sich bereiten lässt[2]. Sie ist structurverschieden von der **Lauronolsäure,** welche durch Destillation der Camphansäuren eben **Campholacton**[3] und Laurolen, einem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (s. S. 1022), gewonnen wird. Die Bildung der Lauronolsäure aus Camphansäure erklärt sich folgendermassen:

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CO \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\ \ O \\ H_2C\text{—}C\text{—}COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC\text{—}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ HC\text{—}CH_3 \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CO \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\text{—}CH\text{—}O \end{array}.$$

Camphansäure — Lauronolsäure — Campholacton

Die Lauronolsäure und die γ-Lauronolsäure lagern sich beim Kochen mit Säuren in das schön krystallisirende Campholacton (Schmelzpunkt 50°) um. Der Name γ-Lauronolsäure wurde gewählt, um anzudeuten, dass die so bezeichnete Säure in einem anderen Verhältniss zur Lauronolsäure wie die nachher beschriebene α-Campholytsäure zur β-Campholytsäure steht.

Beide Lauronolsäuren liefern mit verdünnter Salpetersäure **Nitrocampholacton**[4,5]. Mit Permanganat geht die γ-Lauronolsäure in γ-**Dioxydihydrolauronolsäure, Laurenon**[5] und **Camphoronsäure**[6] über. Die Lauronolsäure liefert bei der

---

[1] Noyes, Am. chem. Journ. **18**, 685 (1896). — Tiemann u. Tigges, Ber. **33**, 2944 (1900).

[2] Walker u. Henderson, Journ. Soc. **67**, 341 (1895); **69**, 748 (1896).

[3] Fittig u. Woringer, Ann. **227**, 6 (1885). — Aschan, Ber. **27**, 3504 (1894). — Tiemann u. Tigges, Ber. **33**, 2944 (1900).

[4] Reyher, Diss. Leipzig 1891. — Schryver, Journ. Soc. **73**, 559 (1898). — Collinson u. Perkin, Proceed. of the chem. Soc. Nr. 193 (1898).

[5] Tiemann u. Tigges, Ber. **33**, 2944 (1900).

[6] Bredt, Houben u. Levy, Ber. **35**, 1286 (1902).

erklärt sich, wenn man ihre Constitution in der oben angegebenen Weise von derjenigen der γ-Lauronolsäure unterscheidet. Die Bildung des **Laurenons** aus γ-Lauronolsäure kann man bei Annahme der γ-Dioxydihydrolauronolsäure als Zwischenprodukt folgendermassen interpretiren:

$$\begin{array}{ccccc}
\begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ HC\text{===}CH \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ HC\text{——}CH \\ OH \quad OH \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{l} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ OC\text{——}CH_2 \end{array} \\
\gamma\text{-Lauronolsäure} & & \gamma\text{-Dioxydihydrolauronolsäure} & & \text{Laurenon}
\end{array}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)\cdot COOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ HOOC \quad\quad COOH \end{array} .$$

Camphoronsäure

Als Nebenprodukt bei der Destillation der Camphansäure entsteht, wie oben erwähnt, ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, das **Laurolen**[1] vom Siedepunkt 122—125°. Derselbe kann auf verschiedenen Wegen durch Reduction in 1.1-Dimethylcyclohexan:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>\!CH_2$$

übergeführt werden. Möglicherweise enthält daher das Laurolen den Sechsring. Diese Beobachtung besitzt indessen nichts Auffälliges, da die Neigung des Fünfrings in den Sechsring überzugehen, in der Campherreihe, wie S. 1027 ff. eingehend discutirt werden wird, ziemlich gross ist.

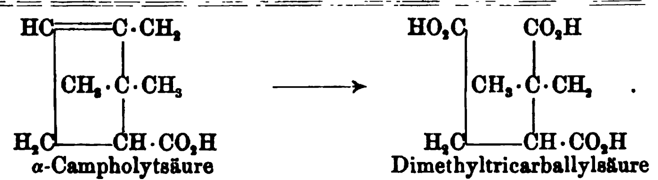
Aus der β-Campheramidsäure wird auf dem S. 1020—1021 angegebenem Wege die **α-Campholytsäure**[2] erhalten; sie ist identisch mit der sogenannten cis-trans-Campholytsäure, welche durch Elektrolyse aus dem Kaliumsalze des Ortho-Camphersäuremonoäthylesters erzeugt wird. Sie stellt ein Oel dar, siedet bei 126° bis 128° unter 8 mm Druck, bei 235° bis 237° unter gew. Druck und ist linksdrehend.

Die Constitution der α-Campholytsäure geht aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure hervor, bei welcher sie zum grossen Theil zu Dimethyltricarballylsäure aufgespalten wird. [Kleine Mengen von Dimethylglutarsäure rühren von einer theilweisen Umlagerung in β-Campholytsäure bei der Einwirkung der Säure her]:

---

[1] Aschan, Ann. **290**, 186 (1896). — Walker u. Henderson, Journ. Soc. **69**, 750 (1896). — Tiemann, Ber. **33**, 2949 (1900). — Zelinsky u. Lepeschkin, Ann. **319**, 311 (1901).

[2] Walker, Ber. **26 Ref.**, 539 (1893). — Noyes, Am. chem. Journ. **16**, 502 (1894). — Tiemann u. Kerschbaum, Ber. **33**, 2936 (1900). — Walker u. Cormack, Journ. Soc. **77**, 374 (1900). — Noyes u. Pillips, Am. Chem. Journ. **24**, 285 (1900). — Forster, Chem. Centralbl. **1901 I**, 221.



α-Campholytsäure → Dimethyltricarballylsäure

Die α-Campholytsäure wandelt sich bei der Behandlung mit Säuren glatt in in die **β-Campholytsäure**[1] (Isolauronolsäure, camphotetische Säure, cis-campholytische Säure) um. Aus dem leichten Uebergang schloss man zuerst, dass diese beiden Säuren im Verhältniss der cis- und trans-Isomerie zu einander ständen, bis sich später herausstellte, dass sie durch ein ganz verschiedenes Kohlenstoffskelett unterschieden sind (Blanc). Die Umwandlung der α- in die β-Campholytsäure erklärt sich jetzt im Sinne der Pinakonumlagerung (vgl. S. 967) folgendermassen:

$HC{=}C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C\cdot CH_3$ $H_2C-CH\cdot COOH$	→	$H_2C-C\cdot OH\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C\cdot CH_3$ $H_2C-CH\cdot COOH$	→	$H_2C-C(CH_3)_2$ $C\cdot CH_3$ $H_2C-C\cdot COOH$.
α-Campholytsänre		(Zwischenprodukt)		β-Campholytsäure

Die β-Campholytsäure bezw. ihre Abkömmlinge treten immer dann als Abbauprodukte der Derivate des Camphers oder der Camphersäure auf, wenn mit starken Säuren oder bei höherer Temperatur gearbeitet worden ist.

So entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphersäure die Sulfocamphylsäure[2] (vgl. S. 965), welche durch Erwärmen mit überhitztem Wasserdampf die β-Campholytsäure abspaltet:

$$C_8H_{12}\begin{cases}COOH\\SO_3H\end{cases} \longrightarrow C_8H_{13}\cdot COOH\,.$$

Weiter wird die β-Campholytsäure bei Behandlung von Camphersäureanhydrid in Chloroform mit Aluminiumchlorid erhalten. Sie krystallisirt, schmilzt bei 134° und ist optisch inactiv im Gegensatz zur α-Säure; dies erklärt sich daraus, dass beim Uebergang der α- in die β-Säure die Asymmetrie eines Kohlenstoffatoms aufgehoben wird.

Ihre Constitution ist durch ihr Verhalten bei der Oxydation klargelegt. Sie bildet dabei Dimethylhexanonsäure und αα-Dimethylglutarsäure (unter keinen Umständen aber eine Tricarballylsäure):

$H_2C-C(CH_3)_2$ $C\cdot CH_3$ $H_2C-C\cdot COOH$	→	$H_2C-C(CH_3)_2$ $CO\cdot CH_3$ $H_2C-COOH$	→	$H_2C-C(CH_3)_2$ $COOH$. $H_2C-COOH$
β-Campholytsäure		Dimethylhexanonsäure		α α-Dimethylglutarsäure

[1] Walker, Journ. Soc. **63**, 504 (1893). — Koenigs u. Hoerlin, Ber. **26**, 814 (1893). — Noyes, Ber. **28**, 548 (1895). — Blanc, Bull. [3] **15**, 1191 (1896); **25**, 80 (1901). Ann. ch. [7] **18**, 181 (1899). — Tiemann u. Kerschbaum, Ber. **33**, 2943 (1900). — Walker u. Cormack, Journ. Soc. **77**, 374 (1900). — Bredt, Ann. **314**, 369 (1901). — Zelinsky u. Lepeschkin, Ann. **319**, 306 (1901). — Lees u. Perkin jr., Journ. Soc. **79**, 343 (1901).

[2] Koenigs u. Hoerlin, Ber. **26**, 811, 2044 (1893). — Perkin jr., Journ. Soc. **73**, 196 (1898); **75**, 175 (1899).

Bei dieser Oxydation bildet sich noch die sogenannte **Isolauronsäure**[1], welche aber ein secundäres Produkt ist. Sie enthält einen Sechsring und leitet sich von der Diketonsäure ab, welche bei der Oxydation der *β*-Campholytsäure zunächst auftreten sollte:

H_2C—$C(CH_3)_2$ | $C\cdot CH_3$ ‖ H_2C—$C\cdot CO_2H$ → H_2C—$C(CH_3)_2$ | $CO\cdot CH_3$ H_2C—$CO\cdot CO_2H$ → H_2C—$C(CH_3)_2$—CO H_2C—$C(CO_2H)$=CH.

β-Campholytsäure — Diketonsäure — Isolauronsäure

Die durch Reduction der Isolauronsäure entstehende **Dihydroisolauronsäure** wird zu *αα*-Dimethyladipinsäure $CH_2-C(CH_3)_2-CO_2H$ | $CH_2-CH_2-CO_2H$ oxydirt.

Die *β*-Campholytsäure wird durch successive Behandlung mit Bromwasserstoff und Barytwasser zum Theil in eine *α*-Oxydihydrocampholytsäure übergeführt, welche nach Art der *α*-Oxysäuren mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure unter Kohlensäureverlust ein Keton, das **2.3.3-Trimethylcyclopentanon**[2], liefert:

H_2C—$C(CH_3)_2$ | $C\cdot CH_3$ ‖ H_2C—$C\cdot COOH$ ⟶ H_2C—$C(CH_3)_2$ | $CH\cdot CH_3$ | H_2C—$C(COOH)(OH)$ ⟶ H_2C—$C(CH_3)_2$ | $CH\cdot CH_3$ | H_2C—CO.

Letzteres wurde auch synthetisch durch Destillation des Calciumsalzes der *αββ*-Trimethyladipinsäure $COOH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ gewonnen.

Beim Erhitzen auf 340° verliert die *β*-Campholytsäure Kohlendioxyd und liefert einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} vom Siedepunkt 108·2° — das **Isolaurolen**[3], dessen Constitution wahrscheinlich der Formel:

H_2C—$C(CH_3)_2$ | $C\cdot CH_3$ ‖ H_2C—CH

entspricht, aber noch nicht exact klargelegt ist.

Die bisher besprochenen, zur Cyclopentan-Reihe gehörigen Aufspaltungsprodukte des Camphers — Campholsäure, Camphersäure und ihre weiteren Umwandlungsprodukte — verdanken ihre Entstehung einer Sprengung des bicyclischen Systems zwischen der Carbonylgruppe und der benachbarten Methylengruppe. Auf der anderen Seite der Carbonylgruppe — also zwischen dieser und dem benachbarten quaternären Kohlenstoffatom — erfolgt die Spaltung bei der Behandlung des Campher-

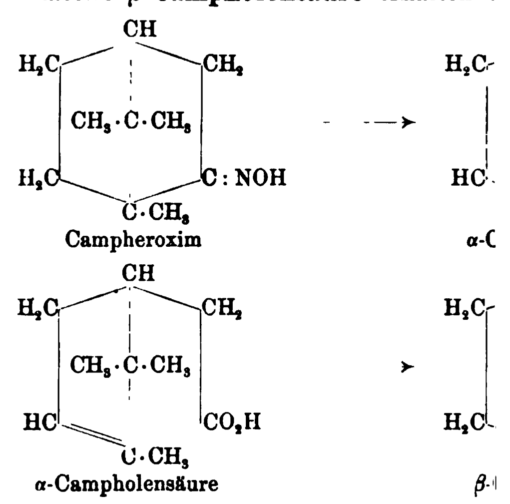
---

[1] Blanc, Compt. rend. **130**, 840 (1900).

[2] Noyes, Ber. **33**, 54 (1900). — Blaise u. Blanc, Bull. [3] **27**, 71 (1902).

[3] Damsky, Ber. **20**, 2959 (1887). — Königs u. Meyer, Ber. **27**, 3469 (1894). — Blanc, Ann. ch. [7] **18**, 215 (1899). — Zelinsky u. Lepeschkin, Ann. **319**, 307 (1901).

eines Moleculs Wasser und liefert ein ungesä
pholennitril[1], welches sich zur optisch activen
seifen lässt. Aus der *α*-Campholensäure kai
optisch-inactive ***β*-Campholensäure** erhalten v



Die *α*- und *β*-Campholensäure sind die
schilderten *α*- und *β*-Campholytsäure.

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus d
α-**Dioxydihydrocampholensäure,** welche sich leicht i
Constitution der Pinonsäure und ihre Bildung aus d
der Besprechung des Pinens (S. 996) ausführlich erö
säure erhält man aus der *α*-Dioxydihydrocampholensäu
und weiter **Isocamphoronsäure**[2]. Die Constitution d
Synthese der letzteren ist ebenfalls S. 994 klargelegt
Oxydationsprodukte leitet sich die Formel der *α*-Cam

H_2C——CH——CH_2 | $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$ | HC═══$C \cdot CH_3$ COOH → H_2C—— | C | OH·HC——

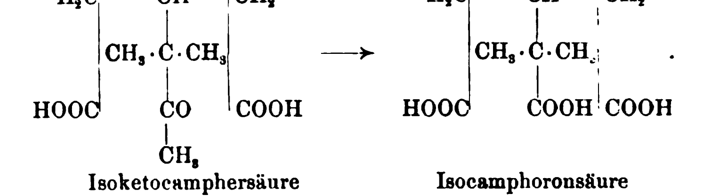
α-Campholensäure → *α*-Dioxydi

---

[1] Naegeli, Ber. **16**, 497 (1883); **17**, 805 (1884).
133 (1886). — H. Goldschmidt u. Zürrer, Ber. **20**,
269, 330 (1892). — Tiemann, Ber. **28**, 1083 (1894);

[2] Kachler u. Spitzer, Monatsh. **3**, 216 (1882). —
17, 2070 (1884). — Zürrer, Ber. **18**, 2228 (1885).
(1892). — Thiel, Ber. **26**, 922 (1893). — Tiemann, B

[3] Kachler u. Spitzer, Monatsh. **4**, 643 (1883). —
— Bredt, Ber. **26**, 3055 (1893). — Tiemann, Ber. **29**,
Centralbl. **1901 I**, 221.



Isoketocamphersäure Isocamphoronsäure

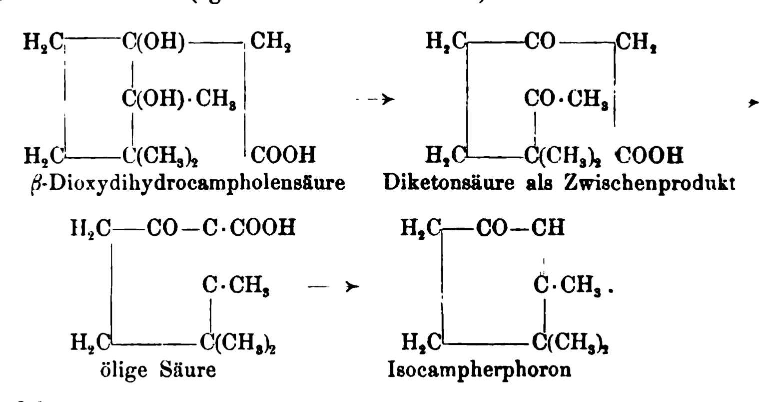
Durch Einwirkung von Säuren wird die α-Campholensäure — in analoger Weise wie α- in β-Campholytsäure — in die **β-Campholensäure**[1] umgelagert; das Nitril dieser Säure kann auch direct aus Campheroxim durch starke Säuren (Jodwasserstoff) gewonnen werden. Diese Umlagerung ist S. 968 erklärt worden.

Die Constitution der optisch-inactiven β-Campholensäure ergiebt sich aus ihrem Verhalten bei der Oxydation. Durch Permanganat entsteht zunächst die **β-Dioxydihydrocampholensäure**[2], welche durch Chromsäure zu **Dimethylhexanonsäure** — identisch mit dem Abbauprodukt der β-Campholytsäure —, weiter zu **$\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure** und **Dimethylbernsteinsäure** oxydirt wird:

```
H₂C———C———CH₂        H₂C———C(OH)———CH₂        H₂C———COOH
 |    ‖     |          |     |          |         |
 |   C·CH₃  |    →     |   C(OH)·CH₃    |    →    |    CO·CH₃
 |    |     |          |     |          |         |     |
H₂C———C(CH₃)₂ COOH    H₂C———C(CH₃)₂   COOH      H₂C———C(CH₃)₂
```

β-Campholensäure β-Dioxydihydrocampholensäure Dimethylhexanonsäure

Als Nebenprodukt bei der Oxydation der β-Campholensäure zur β-Dioxydihydrocampholensäure entsteht eine ölige Säure, welche leicht Kohlensäure verliert und in ein Keton $C_9H_{14}O$, das **Isocampherphoron**[3], *Δ^2-1.1.2-Trimethylcyclohexenon* (vgl. S. 830, Tabelle 70), übergeht. Man kann jetzt das Auftreten dieses Ketons folgendermassen erklären (vgl. S. 1024 Isolauronsäure):



β-Dioxydihydrocampholensäure Diketonsäure als Zwischenprodukt

ölige Säure Isocampherphoron

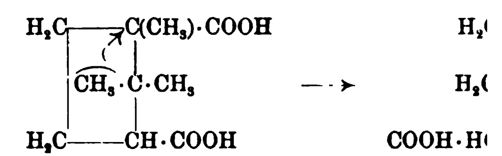
[1] Béhal, Compt. rend. **119**, 799 (1894). Bull. (3) **13**, 834 (1895). — Tiemann, Ber. **28**, 2166 (1895); **30**, 242 (1897). — Béhal u. Blaise, Compt. rend. **121**, 258 (1895). — Guerbet u. Béhal, Bull. [3] **15**, 884 (1896). Compt. rend. **122**, 1493 (1896).

[2] Béhal, Compt. rend. **121**, 465 (1895). — Tiemann, Ber. **30**, 242 (1897).

[3] Tiemann, Ber. **30**, 251 (1897).

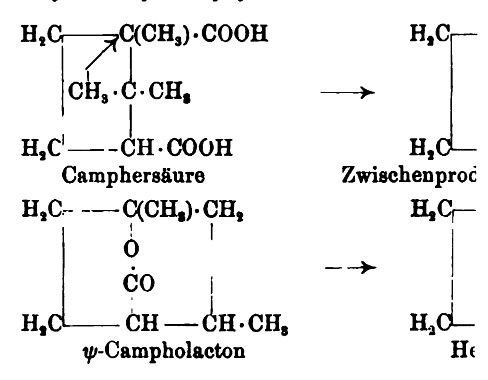
Uebergänge der Camphersäure be
in Derivate des Sechsı
welche nicht dem p-Hydrocym

Es sind eine Reihe von Uebergängen der des Cyclohexans bekannt; dieselben treten a Einwirkung starker Agentien oder höher ist daher ganz unangebracht, aus der B Rückschlüsse auf die Constitution der (Camphers selbst zu ziehen. Man kan Erweiterung des Fünfrings zum Sechsring dur einer Methylgruppe in den Kern erfolgt, im



So erklärt sich die Entstehung der Kohlenwa xylol[2] und Hexahydrometaxylol[3] (vgl. S. 786), d säure mit Jodwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid au neben der β-Campholytsäure (S. 1023) ein Gemisch gewonnen: das **ψ-Campholacton**[4]. Dasselbe geht fast quantitativ in Xylylsäure, durch Reductio Hexahydroxylylsäure über, scheint daher aus isomerer Oxyhexahydroxylylsäuren zu bestehen



Aehnlich verläuft wohl auch die Umwandlu (S. 1025) in 1.3.4-Xylylessigsäure[5] beim Erhitzen

[1] Bredt, Ber. **26**, 3047 (1893).
[2] Wreden, Ann. **187**, 171 (1877). — Ballo, Ar
[3] Wreden, l. c. — Wallach, Ber. **25**, 923 (18
[4] Lees u. Perkin jr., Journ. Soc. **79**, 332 (1901
[5] Guerbet u. Béhal, Compt. rend. **122**, 1493 (

β-Campholensäure → 1.3.4-Xylylessigsäure

Zu den Umwandlungen von Campherderivaten in Abkömmlinge des Sechsrings, welche durch schwachwirkende Reagentien hervorgerufen werden, kann folgender Vorgang gezählt werden. α-Dibromcampher liefert bei der Hydrolyse eine ungesättigte Säure, die **Bromcamphorensäure**[1], welche sich zu **Homocamphoronsäure** oxydiren lässt und deshalb eine *Bromtrimethylcyclohexencarbonsäure* ist. Für diese Reaction giebt LAPWORTH folgende Erklärung, bei welcher die vorübergehende Bildung eines Trimethylenrings angenommen wird:

Bibromcampher → Zwischenprodukt → Bromcamphorensäure

Camphoronsäure ← Homocamphoronsäure

Ein Uebergang des Camphers in die Metacymolreihe ist sehr merkwürdig. Wird das S. 1001 bereits erwähnte Camphernitrimin $C_8H_{14}\langle {C{=}N\cdot NO_2 \atop CH_2}$ in eisgekühlte conc. Schwefelsäure eingetragen, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht ein Keton $C_{10}H_{16}O$, der **Isocampher**[2] (ANGELI und RIMINI). Der Isocampher lässt sich zu einem gesättigten Keton $C_{10}H_{18}O$ (Dihydroisocampher) reduciren, welches weder mit Menthon noch mit Carvomenthon (vgl. S. 899 ff.) identisch ist und sich andererseits zu **Metacymol** abbauen lässt[3]; es kann daher nur der Hydrometacymolreihe angehören und besitzt wahrscheinlich die Formel II, da der Isocampher zu α-Isopropylglutarsäure oxydirt wird:

α-Isopropylglutarsäure ← I Isocampher → II Dihydroisocampher

[1] FORSTER, Journ. Soc. **69**, 46 (1896). — LAPWORTH, Journ. Soc. **75**, 1134 (1899). — LAPWORTH u. CHAPMAN, Journ. Soc. **77**, 446 (1900). — LAPWORTH u. LENTON, Journ. Soc. **81**, 17 (1902).

[2] ANGELI u. RIMINI, Ber. **29 Ref.**, 1106 (1896). — RIMINI, Chem. Centralbl. **1900 I**, 857.

[3] SPICA, Chem. Centralbl. **1901 II**, 1160.

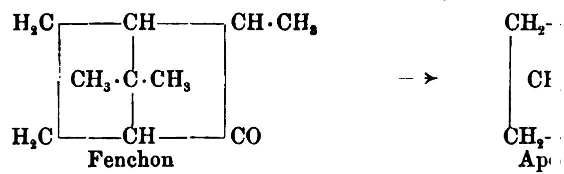
sind mit dem synthetisch gewonnenen 1-Methyl-3-Methoät S. 825). Ueber den Mechanismus ihrer Entstehung kann m stellung machen. Auch aus dem Nitrimin des Fenchon selben Bedingungen der gleiche Isocampher (siehe unten).

— - —

Ein naher Verwandter des Camphers ist das welches WALLACH 1890 entdeckte und sehr bald nach aufklärte. Diese Verbindung existirt in zwei op als d-Fenchon im Fenchelöl, als l-Fenchon im T (vgl. S. 975). Die aus diesen Oelen gewonnenen F punkt 190—195° werden durch Behandlung mit P (Fenchon ist gegen Oxydationsmittel sehr beständi wird es schliesslich vollkommen rein erhalten. Da bei 5—6°, $D^{19} = 0·9465$; $n_D^{19} = 1·46306$; $[\alpha]_D = +$ alkoholischer Lösung. Das l-Fenchon besitzt bis a mögen ($[\alpha]_D = -66·94°$) die gleichen Eigenschaften.

Wie der Campher verbindet sich das Fench liefert aber ein bei 164—165° schmelzendes Oxi Behandlung mit salpetriger Säure Fenchonnitrimi Ammoniak Fenchonimin $C_{10}H_{16}$:NH entsteht. Fenchon bei 100° ein Monobromfenchon[3] $C_{10}H_1$

Constitution des Fenchons. Das Fenchon ist ein ge welches im Gegensatz zum Campher nicht die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot$ Oxymethylenverbindung bildet (vgl. S. 1003). Durch Red secundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (S. 1035) umgewandelt, au spaltung mehrere ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ — gewonnen werden. Ein Hauptrepräsentant dieser Fenchene säure in Apocamphersäure, das niedere Homologon C_9H überführen, deren Constitution genau durch Synthese bewie bis 1044). Da sich nun keine dem Carbonyl benachbarte weisen lässt, so kann man mit Sicherheit schliessen, dass im I



vorhanden ist. Hiermit stimmt überein, dass Fenchon beim pentoxyd m-Cymol liefert, während aus Campher dabei entsteht:

---

[1] WALLACH, Ann **259**, 324 (1890); **272**, 102 (1892); **3C** (1901). — RIMINI, Chem. Centralbl. **1901 I**, 1227.

[2] ANGELI u. RIMINI, Gazz. chim. **26 II**, 228, 502 (189 3777 (1901).

[3] CZERNY, Ber. **33**, 2287 (1900). — BALBIANO, Gazz.

```
H2C┌────CH────┐CH·CH3                              CH
   │    ⋮     │                               HC╱  ╲C·CH3
   │ CH3·C·CH3│           ──────>              ‖      |          .
   │     |    │                               HC╲  ╱CH
H2C└────CH────┘CO                                  C·CH(CH3)2
      Fenchon                                     m-Cymol
```

Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure[1] liefert das Fenchon hauptsächlich Isocamphoronsäure (S. 994), Dimethyltricarballylsäure und Dimethylmalonsäure, während mit Permanganat nur letztere neben Essigsäure und Oxalsäure beobachtet wurde[2].

Marsh[3] zeigte, dass das Fenchon sich wie der Campher (vgl. S. 1008) mit conc. Schwefelsäure in Acetoxylol $CH_3 \cdot CO(4) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (1·2) umlagern lässt; wie Wallach[4] hervorhob, kann man aus dieser gewaltsamen Reaction keine Rückschlüsse auf die Constitution des Fenchons ziehen.

Das Fenchonoxim spaltet mit Säuren, analog wie das Campheroxim, leicht Wasser ab unter Bildung zweier ungesättigten Nitrile, welche zur α- und β-**Fencholensäure** verseift werden können[5]. Die α-Säure entsteht auch aus Bromfenchon mit alkoholischer Kalilauge

```
H2C┌───CH───┐CH·CH3     H2C┌───CH───┐CH·CH3     H2C┌───CH───┐CH·CH3
   │CH3·C·CH3│      ->     │CH3·C·CH3│      <-     │CH3·C·CH3│        .
H2C└───CH───┘C=NOH    HC══════CH   COOH       H2C└───CBr──┘CO
   Fenchonoxim          α-Fencholensäure         Monobromfenchon
```

Ungesättigte Ketone der Camphangruppe.

Wie S. 1005 bereits besprochen wurde, liefert der Diazocampher beim Erhitzen das **Camphenon**[6], Schmelzpunkt 168—170°, ein α-β-ungesättigtes Keton, welches leicht zu Campher zurückreducirt wird. Aus diesem Verhalten ist man geneigt, folgenden Schluss auf die Entstehung und Constitution des Camphenons zu ziehen:

```
H2C┌────C(CH3)──┐CO                  H2C┌────C(CH3)──┐CO
   │ CH3·C·CH3  │         ──────>       │ CH3·C·CH3  │        .
   │            │  N                    │            │
H2C└────CH──────┘C< ⁞                 H2C└────C═══════┘CH
                    N
     Diazocampher                            Camphenon
```

Gesättigte Alkohole.

Der secundäre, dem Campher entsprechende Alkohol ist das **Borneol** (Borneocampher). Er entsteht aus Campher durch Reduction mit

[1] Gardner u. Cockburn, Journ. Soc. **73**, 708 (1898).
[2] Wallach, Ann. **263**, 134 (1891).
[3] Journ. Soc. **75**, 1058 (1899). [4] Ann. **315**, 295 (1901).
[5] Cockburn, Journ. Soc. **75**, 501 (1899). — Wallach, Ann. **315**, 295 (1901).
[6] Angeli, Gazz. chim. **24 II**, 322 (1894). — Bredt, Ber. **27**, 2092 (1894). — Angeli u. Rimini, Gazz. chim. **26 II**, 45 (1896). — Harries u. Matfus, Ber. **32**, 342 (1899).

Natrium und Alkohol und lässt sich durch Oxydation in Campher zurückverwandeln. In Folge dieses Zusammenhangs kann über seine Constitution kaum ein Zweifel obwalten:

```
            C·CH3                              C·CH3
 H2C ⁄‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾\ CO          H2C ⁄‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾\ CH·OH
   |    CH3·C·CH3     |      ⇄         |    CH3·C·CH3     |          .
 H2C \                / CH2         ·H2C \                / CH2
             CH                                 CH
          Campher                            Borneol
```

Das Borneol tritt in zwei optisch-activen Formen auf, welche man erhält, je nachdem man d- oder l-Campher reducirt. Sowohl d- wie l-Borneol wurde sehr häufig in der Natur aufgefunden, das d-Borneol[1] hauptsächlich in den Stämmen von *Dryobalonops camphora*, als „Borneocampher", ferner im Rosmarin- und Spick-Oel; das l-Borneol[2] ist der „Ngaicampher" von Blumea balsamifera, der „Baldriancampher" aus Baldrianöl und findet sich ausserdem als Ester der Fettsäuren in vielen Nadelholzölen. Eine künstliche Bildungsweise, die zu diesem natürlichen Vorkommen in interessanten Beziehungen steht, wurde von Bouchardat und Lafont beobachtet, welche zeigten, dass französisches Terpentinöl (l-Pinen) beim langen Erhitzen mit Benzoësäure auf 150° den Benzoësäureester des l-Borneols liefert. Auf diese Beobachtung ist eine technische Darstellungsweise des Camphers gegründet, welche jüngst in den Vereinigten Staaten von Nordamerika anscheinend mit Erfolg versucht worden ist: man erhitzt Terpentinöl mit Oxalsäure, wobei das Oxalat $C_{10}H_{17}·O·OC·COOH$ des Borneols entsteht, und gewinnt aus letzterem durch Oxydation inactiven Campher[3]. Diese unter Ringumlagerung verlaufende Reaction ist wahrscheinlich analog der Umwandlung von Pinen in Bornylchlorid durch Salzsäure (vgl. S. 984 u. 1032).

[1] Pelouze, Ann. **40**, 326 (1841). — Berthelot u. Buignet, Ann. **115**, 245 (1860). — Baubigny, Ztschr. Chem. **1868**, 481 647. — Riban, Ann. ch. [5] **6**, 379 (1875). — Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 13 (1875). — Bruylants, Jb. **1879**, 944. — Kachler, Ann. **197**, 96 (1879). — Armstrong u. Tilden, Ber. **12**, 1755 (1879). — Jackson u. Mencke, Am. chem. Journ. **5**, 270 (1883). — Naegeli, Ber. **16**, 499 (1883). — Kachler u. Spitzer, Monatsh. **5**, 50 (1884). — Immendorff, Ber. **17**, 1036 (1884). — Wallach, Ann. **230**, 225 (1885). — Kanonnikow, J. pr. [2] **31**, 348 (1885). — Spica, Gazz. chim. **17**, 314 (1887). — Louguinine, Compt. rend. **107**, 1165 (1888). — Bouchardat u. Lafont, Ann. ch. [6] **16**, 236 (1889). — Kuhara, Am. chem. Journ. **11**, 244 (1889). — Marsh u. Stockdale, Journ. Soc. **57**, 961 (1890). — Brühl, Ber. **24**, 3384 (1891). — Haller, Ann. ch. [6] **27**, 409 (1892). — Charabot, Bull. [3] **17**, 380 (1896). — Beckmann, J. pr. [2] **55**, 31 (1897). — Wagner u. Ertschikowsky, Ber. **32**, 2306 Anm. (1899). — Haller, Compt. rend. **130**, 688 (1900).

[2] Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Aetherische Oele, S. 204 (Berlin 1899). — Bruylants, Ber. **11**, 455 (1878). — Weber, Ann. **238**, 92 (1887). — Bouchardat u. Lafont, Ann. ch. [6] **16**, 242 (1889). — Haller, Ann. ch. [6] **27**, 396 (1892).

[3] Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Prof. Noyes (Terre Haute).

Die Borneole krystallisiren aus Ligroïn in glänzenden Tafeln des hexagonalen Systems. Der Geruch ist campherähnlich. Der Schmelzpunkt des reinen natürlichen Präparats liegt bei 203—204°, der Siedepunkt bei 212°; $[\alpha]_D = +37.44°$ und $= -37.74°$ in 20%iger alkoholischer Lösung. Künstlich durch Reduction aus Campher mit Natrium und Alkohol gewonnene Präparate sind nie ganz rein, sondern enthalten immer etwas Isoborneol (S. 1033) beigemengt, von dem man aber durch Acetylirung trennen kann.

Aether und Ester des Borneols[1] sind in grösserer Anzahl bekannt; unter ihnen ist der **Essigsäureester** durch sein Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Die Eigenschaften einiger Ester des l-Borneols sind in folgender Tabelle[2] zusammengestellt:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d 20/4	Sdp. (55 mm)
Formiat	−40·46°	−73·6	1·0058	97°
Acetat	−44·40°	−87·0	0·9855	107°
Propionat	−42·06°	−88·2	0·9717	118°
n-Butyrat	−39·15°	−87·8	0·9611	128°
n-Valerianat	−37·08°	−88·2	0·9533	139°
n-Caprylat	−31·45°	−88·1	0·9343	175°
Im Mittel		87·9		

Aus dieser Tabelle ist das interessante Resultat ersichtlich, dass die Molecularrotation $[M]_D$ fast constant bleibt, trotzdem von den vier Gruppen um das unsymmetrische Kohlenstoffatom drei unverändert bleiben, die vierte dagegen einen enormen Zuwachs ihres Aequivalent-Gewichts erfährt; dieser Befund steht im Widerspruch mit der Hypothese von GUYE (vgl. Bd. I, S. 838).

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Borneol bildet sich das zur Charakterisirung wohl geeignete **Bornylphenylurethan**[3] vom Schmelzpunkt 138—139°.

Bornylhaloïde entstehen durch Umsetzung von Halogenwasserstoffsäuren mit Borneol, sie sind identisch mit dem Pinenhydrohalogeniden, welche beim Sättigen von Pinen mit Halogenwasserstoffsäure gewonnen werden. Es findet danach beim Uebergang von Pinen in Bornylchlorid eine Umlagerung statt in folgendem Sinne (vgl. S. 984):

C·CH₃ / HC, CH / CH₃ / CH₃·C / H₂C, CH₂ / CH — Pinen → Cl / C·CH₃ / H₂C, CH / CH₃ / CH₃·C / H₂C, CH₂ / CH — Zwischenprodukt → C·CH₃ / H₂C, CHCl / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH₂ / CH — Bornylchlorid

[1] HALLER, Compt. rend. **108**, 456 (1889). — BRÜHL, Ber. **24**, 3378 (1891). — BERTRAM u. WALBAUM, Arch. f. Pharm. **231**, 303 (1893). — BOUCHARDAT u. LAFONT, l. c.

[2] TSCHUGAEFF, Ber. **31**, 1775 (1898).

[3] LEUCKART, Ber. **20**, 115 (1887). — HALLER, Compt. rend. **110**, 149 (1890). — BERTRAM u. WALBAUM, J. pr. [2] **49**, 5 (1894).

Die Annahme, dass im Pinen und Bornylhalogenid zwei verschiedene Kohlenstoffgruppirungen vorliegen, ist dadurch sehr plausibel, dass letzteres durch Silberacetat in Borneolacetat überführbar ist und bei der Oxydation Camphersäure ergiebt, während Pinen hierbei Pinonsäure bildet.

Das durch Umsetzung des Borneols mit Jodwasserstoff entstehende **Bornyljodid**[1] wird durch Zinkstaub zum inactiven Camphan (S. 1036) reducirt und liefert mit Kaliumacetat neben Camphen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Bornylen, welches glatt zu Camphersäure oxydirt werden kann:

```
          C·CH3                         C·CH3
  H2C              CH2          H2C              CHJ
       CH3·C·CH3          <——        CH3·C·CH3          ——>
  H2C              CH2          H2C              CH2
           CH                            CH
        Camphan                      Bornyljodid

          C·CH3                         C·CH3
  H2C              CH           H2C              COOH
       CH3·C·CH3          ——>        CH3·C·CH3
  H2C              CH           H2C              COOH
           CH                            CH
        Bornylen                     Camphersäure.
```

Dagegen liefert das Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid) hierbei nur das Camphen $C_{10}H_{16}$ (vgl. S. 1038), welches sich nicht zu Camphersäure oxydiren lässt, Durch Phosphorpentachlorid wird aus Borneol ein Gemisch von Chloriden gewonnen, in dem das Chlorid des Isoborneols vorwiegt.

Eine sehr merkwürdige Substanz ist das **Isoborneol**[2], welches bei der Reduction des Camphers mit Natrium und Alkohol oder besser noch in indifferenten Lösungsmitteln stets als Begleiter des Borneols beobachtet wird (Haller). Als Hauptprodukt bildet sich sein Essigester, wenn man Camphen mit Eisessig und $50\,\%$iger Schwefelsäure einige Stunden auf $50—60^0$ erwärmt (Bertram u. Walbaum).

Das Isoborneol ist äusserst flüchtig und krystallisirt in dünnen Blättchen des hexagonalen Systems, welche bei 212^0 schmelzen. Es unterscheidet sich vom Borneol durch grössere Löslichkeit. Isobornylchlorid ist identisch mit Camphenhydrochlorid[3].

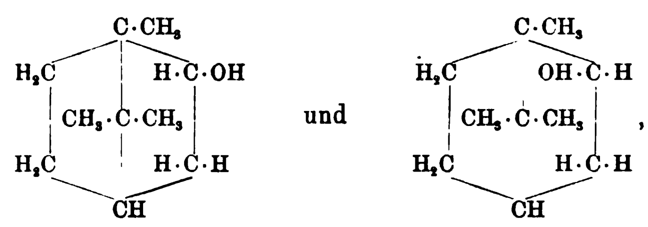
---

[1] Wagner u. Brickner, Ber. **32**, 2325 (1899). — Aschan, Ann. **316**, 196 (1901).

[2] Montgolfier, Compt. rend. **89**, 101 (1879). — Haller, Compt. rend. **105**, 227 (1887). — Bouchardat u. Lafont, Ann. ch. [6] **16**, 246 (1889). — Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] **49**, 1 (1894). — H. Traube, J. pr. [2] **49**, 3 (1894). — Beckmann, J. pr. [2] **55**, 31 (1897).

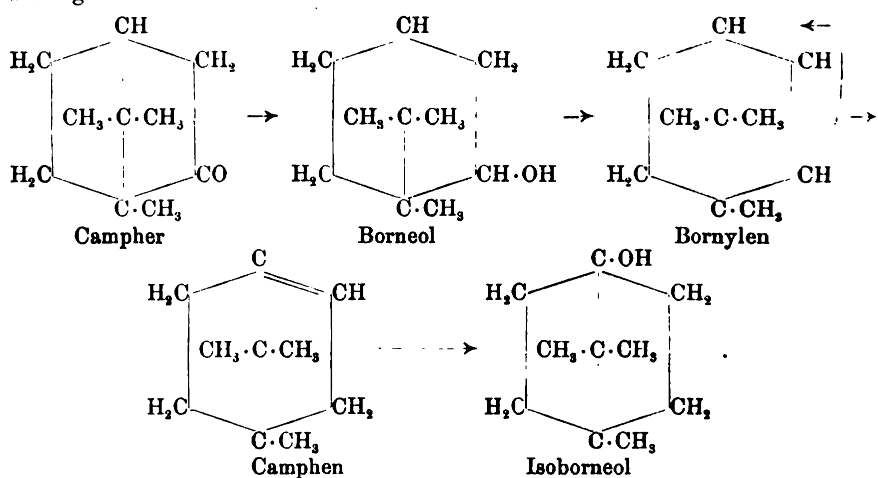
[3] Reychler, Ber. **29**, 697 (1896). — Wagner u. Brickner, Ber. **32**, 3202 (1899).

Alkohol sei und im Verhältniss der Stereoisomerie zum Borneol stände[1]:



da nach älteren Angaben Isoborneol wie das Borneol in Campher übergehen soll. Diese Beziehungen liegen indessen nicht klar und werden bezweifelt. Vielmehr scheint das Isoborneol ein tertiärer Alkohol zu sein und wird in den neueren Arbeiten[2] auch als solcher angesehen. Hierfür spricht besonders der Umstand, dass es beim Erhitzen mit Chlorzink unter Wasserentziehung in Camphen oder mit Zinkstaub unter Sauerstoffentziehung — ein für tertiäre Alkohole charakteristisches Verhalten — in Isohydrocamphen (vgl. S. 1037) verwandelt wird, während Borneol bei der gleichen Behandlung mit Zinkstaub unverändert bleibt.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, dem Vorgange der Umwandlung des Camphers in einen tertiären Alkohol Rechnung zu tragen. Nach der Bredt'schen Formel besteht hierfür zunächst nur eine Möglichkeit, die sich in folgendem Schema wiedergeben lässt:



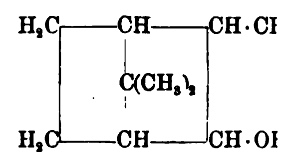
Allein die hier benutzten Formeln des Camphens und Isoborneols stehen wieder mit manchen Thatsachen in Widerspruch; deshalb sind andere Formulirungen vorgezogen worden, welche im Anschluss an die Besprechung des Camphens Erwähnung finden werden (S. 1041—1042).

---

[1] Haller, Dict. d. chim. de Würtz, 2. Spl. Bd. I, S. 861 (1893). — Jünger u. Klages, Ber. **29**, 547 (1896). — Beckmann, J. pr. [2] **53**, 35 (1897).

[2] Biltz, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 541 (1898). — Wagner, Cöthener Chem. Ztg. **23**, 931 (1899). — Semmler, Ber. **33**, 774 (1900).

Der secundäre Alkohol des Fenchons ist



Er entsteht in zwei optisch-activen Formen, von d- und l-Fenchon entstehen, bei 45° schm spec. Gewicht 0·933 bei 50°; $[\alpha]_D = -10{\cdot}35°$ alkoholischer Lösung. d-Fenchon liefert D l-Fe L d-Fenchylalkohol, wobei die grossen Buchsta aus den entsprechenden Fenchonen, die kleinen richtung der Substanzen selbst andeuten solle

Die aus den Fenchylalkoholen durch Umsetzung stehenden **Fenchylchloride**[2] $C_{10}H_{17}Cl$ sind Gemische se wie diejenigen, welche aus Borneol auf gleichem W gemäss bilden sich aus den Fenchylchloriden durch (Gemische verschiedener Fenchene $C_{10}H_{16}$ (vgl. S. 1

Aus einem solchen konnte durch Schwefelsäure nenen Alkohols, des **Isofenchylalkohols**[3], gewonn gleichen Verhältniss zum Fenchylalkohol wie das] Der Isofenchylalkohol krystallisirt in Nadeln vom S punkt 97—98° unter 13 mm Druck; spec. Gew.: 0 in 10%iger alkoholischer Lösung. Er ist secundär dation ein mit dem Fenchon isomeres **Keton** lief

Amine.

Durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumfo **amin**, welches sich zu **Bornylamin**[4]:

```
H2C———CH———CH2
 |     |     |
 | CH3·C·CH3 |
 |     |     |
H2C———C·CH3—CH·N
```

verseifen lässt, gewonnen. Bei diesem Process, wi Campheroxims mit Natrium und Amylalkohol, entste ein isomeres Amin, das **Neobornylamin**[5]. Das]

---

[1] Wallach, Ann. **263**, 143 (1891); **272**, 10 Gardner u. Cockburn, Journ. Soc. **73**, 276 (1898). - pr. [2] **62**, 3 (1900).

[2] Kondakow u. Lutschinin, J. pr. [2] **62**, 1 (1 273 (1901).

[3] Bertram u. Helle, J. pr. [2] **61**, 293 (1900).

[4] Leuckart u. Bach, Ber. **20**, 104 (1887). — **269**, 347 (1892). — Konowalow, Chem. Centralbl. 1

[5] Forster, Journ. Soc. **73**, 386 (1898). — For 1152 (1900).

absolut alkoholischer Lösung). Ihre Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Wasser, in dem dasjenige des Bornylamins schwerer löslich ist. Das Neobornylamin ist wahrscheinlich stereoisomer mit Bornylamin.

Camphylamin[1] $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ und Campholamin[2] $C_{10}H_{19}\cdot NH_2$ sind Derivate von Aufspaltungsprodukten des Camphers. Sie entstehen durch Reduction des α-Campholennitrils bezw. des Campholsäurenitrils mit Natrium und Alkohol (vgl. S. 1025 u. S. 1012).

Fenchylamin[3]:

```
H2C———CH———CH·CH3
 |     |      |
 |  CH3·C·CH3 |
 |     |      |
H2C———CH———CH·NH2
```

bildet sich analog wie das Bornylamin, siedet bei 195° und riecht wie dieses piperidinartig; $D^{9.5}$: 0·920; $[\alpha]_D = -24·89°$.

Fencholenamin[4] $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ wird aus Fencholennitril gewonnen.

Ein ungesättigtes Amin dieser Reihe ist das S. 1005 erwähnte **Camphenamin**:

```
      /C·NH2
C8H14<  ||      .
      \CH
```

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Von den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Camphergruppe ist nur das **Camphan**[5]:

```
          C·CH3
H2C/       |       \CH2
 |         |         |
 |     CH3·C·CH3     |
 |         |         |
H2C\       |       /CH2
           CH
```

selbst genauer bekannt. Es entsteht am besten durch Reduction des activen Bornyljodids mit Zinkstaub, Eisessig und Jodwasserstoff bei niederer Temperatur. Es wurde sowohl bei der Bereitung aus d- wie aus l-Bornyljodid optisch-inactiv erhalten; auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Constitution des Camphers selbst ist bereits S. 1011 hingewiesen worden. Das Camphan schmilzt bei 153—154° und ver-

---

[1] H. Goldschmidt u. Koreff, Ber. **18**, 1632 (1885). — Goldschmidt u. Schulhoff, Ber. **19**, 708 (1886). — Tiemann, Ber. **29**, 3008 (1896); **30**, 245 (1897).

[2] Errera, Ber. **26 Ref.,** 21 (1893).

[3] Wallach u. Griepenkerl, Ann. **269**, 358 (1892). — Wallach, Ann. **272**, 105 (1893). — Wallach u. Binz, Ann. **276**, 317 (1893).

[4] Wallach u. Jenkel, Ann. **269**, 369 (1892).

[5] Montgolfier, Compt. rend. **87**, 840 (1878). Ann. ch. [5] **19**, 145 (1880). — Letts, Ber. **13**, 793 (1880). — Kachler u. Spitzer, Ber. **13**, 2236 (1880). — v. Rosenberg, Richter-Anschütz, Organ. Chemie, 7. Aufl. **II**, 319 (1896). — Semmler, Ber. **33**, 777, 3424, 3426 (1900). — O. Aschan, Ann. **316**, 196, 234 (1901).

flüchtigt sich kurz nach dieser Temperatur; es krystallisirt aus Methylalkohol beim langsamen Verdunsten in grossen, dünnen, sechszackigen Blättern, welche schwach nach Borneol riechen.

Ein mit dem Camphan isomerer Kohlenwasserstoff — das sogenannte **Isohydrocamphen**[1] — wird durch Erhitzen von Isoborneol mit Zinkstaub unter Druck auf 220° gewonnen (vgl. S. 1034). Es bildet farnkrautartige Aggregate; Schmelzpunkt 85°, Siedepunkt 162°.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff der Fenchongruppe, das **Fenchan**, ist noch nicht genau bekannt.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Während sich von der Bredt'schen Formel des Camphers nur zwei isomere Camphene $C_{10}H_{16}$ ableiten lassen:

C·CH₃ / H₂C, CH / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH / CH — und — C·CH₃ / H₂C, CH₂ / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH / C,

sind nach der Bredt-Wallach'schen Fenchonformel eine ganze Reihe (7) Fenchene möglich, von denen die folgenden vier Configurationen hauptsächlich nach ihrer Entstehung aus Fenchon in Betracht kommen:

CH / H₂C, CH·CH₃ / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH / C

Δ^2-Fenchen

CH / H₂C, C·CH₃ / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH / CH

Δ^1-Fenchen

C / H₂C, C·CH₃ / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH₂ / CH

$\Delta^{6(1)}$-Fenchen

CH / H₂C, C=CH₂ / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH₂ / CH

$\Delta^{1(7)}$-Fenchen

Thatsächlich sind nun auch zwei structurverschiedene Camphene, das eigentliche Camphen und das Bornylen, und mehrere Fenchene bekannt geworden. Wir betreten indessen jetzt ein Gebiet der Terpenchemie, welches zwar schon sehr lange bearbeitet wird, trotzdem aber

[1] Semmler, Ber. 33, 776 (1900).

noch recht wenig geklärt ist. Besonders die allerjüngste Forschung (Bredt, Wagner, Semmler) hat für das Camphen so merkwürdiges Material erbracht, dass man augenblicklich vollständig unsicher ist, welcher Speculation man sich anschliessen soll. Es werden daher vorläufig nur die experimentell ermittelten Thatsachen Wiedergabe finden und im Anschluss daran kurz die Ansichten der genannten Chemiker erörtert werden.

Das **Camphen**[1] entsteht in zwei optisch-activen Formen je nachdem man von d- oder l-Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid vgl. S. 1032), ausgeht und dasselbe mit alkoholischem Kali oder Natriumacetat und Eisessig behandelt. Es ist das einzige feste Terpen, welches man in der Natur auffand. d-Camphen kommt im Ingweröl und Spicköl, l-Camphen im Campheröl, Citronellaöl, Baldrianöl, französischen und amerikanischen Terpentinöl vor. Aus Isoborneol wird es mit Zinkchlorid (vgl. S. 1034), aus Borneol beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf ca. 200° erhalten.

Das Camphen ist eine weisse mikrokrystallinische Masse, welche wie der Campher leicht sublimirt; durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser lässt es sich verhältnissmässig leicht rein erhalten; trotzdem schwanken die Angaben über seine physikalischen Constanten. Man giebt gewöhnlich den Schmelzpunkt zu 48—50° an, den Siedepunkt zu 160°; $n_D^{48} = 1 \cdot 45581$, $D_4^{54} = 0 \cdot 84224$, $D^{48} = 0 \cdot 850$. Der Molekularrefraction zufolge besitzt der Kohlenwasserstoff eine Doppelbindung (Brühl, Wallach). Hiermit steht auch sein chemisches Verhalten in Uebereinstimmung. Wagner hat entschieden, dass das bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Camphen sich bildende **Hydrochlorcamphen**[2] $C_{10}H_{17}Cl$ identisch ist mit dem **Isobornylchlorid** vom Schmelzpunkt 150—152° (Reychler), welches auch durch Behandlung von Borneol mit Phosphorpentachlorid in reichlicher Menge gewonnen wird. Ob das **Camphendibromid**[3] $C_{10}H_{16}Br_2$, Schmelzpunkt 92°, als ein directes Additionsprodukt von Brom oder als ein Substitutionsderivat angesehen werden muss, ist zweifelhaft.

---

[1] Berthelot, Ann. **10**, 367 (1859). — Riban, Ann. ch. [5] **6**, 353 (1875). — Montgolfier, Ann. ch. [5] **14**, 104 (1878). — Kachler, Ann. **197**, 96 (1879). — Tilden u. Armstrong, Ber. **12**, 1753 (1879). — Berthelot u. Vieille, Ann. ch. [6] **10**, 454 (1887). — Wallach, Ann. **245**, 210 (1888). — Marsh, Balliol u. Gardner, Journ. Soc. **59**, 648 (1891). — Stohmann, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 412 (1892). — Brühl, Ber. **25**, 147, 160 (1892). — Bouchardat, Bull. [3] **11**, 147 (1894). — Oliviero, Bull. [3] **11**, 150 (1894). — Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] **49**, 17 (1894). — Konowalow Chem. Centralbl. **1900 I**, 1101. — Gildemeister u. Hoffmann, Aetherische Oele S. 167 (Berlin 1899).

[2] Riban, Ann. ch. [5] **6**, 363 (1875). — Kachler u. Spitzer, Ann. **200**, 343 (1880). — Reychler, Ber. **29**, 697 (1896). — Jünger u. Klages, Ber. **29**, 546 (1896). — Wagner u. Brickner, Ber. **32**, 2302 (1899) — Semmler, Ber. **33**, 3428 (1900).

[3] Wallach, Ann. **230**, 236 (1885). — Reychler, Ber. **29**, 900 (1896). — Jünger u Klages, Ber. **29**, 545 (1896). — Semmler, Ber. **35**, 1016 (1902).

Durch verdünnte Permanganatlösung entsteht unter Aufhebung der doppelten Bindung das **Camphenglykol**[1] $C_{10}H_{16}(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 192°. Mit Platinmohr oder Chromsäure wird nach BERTHELOT, RIBAN, TILDEN und ARMSTRONG Camphen zu Campher oxydirt. Durch Eisessig und Schwefelsäure wird bei 50—60° das Acetat des Isoborneols bereitet. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Camphen in Chloroform erhält man ein Additionsprodukt[2] $C_{10}H_{16}\cdot HNO_3$, aus dem mit alkoholischer Kalilauge dieser Kohlenwasserstoff regenerirt werden kann. Wird Camphen aber mit Salpetersäure in der Wärme oxydirt, so bildet sich eine dreibasische Säure, die **Camphosäure**[3] (Carboxylapocamphersäure) (MARSH und GARDNER). Die Constitution dieser letzteren ist jetzt ziemlich sicher, da sie beim Erhitzen wie eine Malonsäure in Kohlendioxyd und Apocamphersäure (Camphopyrsäure) zerfällt, welch' letztere synthetisch bereitet wurde (vgl. S. 1043—1044).

```
H2C———CH·COOH                    H2C———CH·COOH
 |     |                          |     |
 |  CH3·C·CH3        —— →         |  CH3·C·CH3
 |     |                          |     |
H2C——— C·COOH                    H2C———CH·COOH
       |
      COOH
Carboxylapocamphersäure           Apocamphersäure
```

Daneben werden bei dieser Oxydation mit Wasserdampf flüchtige Oele gewonnen: das **Camphenilnitrit**[4] $C_8H_{14}>C{:}CH\cdot O\cdot NO$, (Siedepunkt 147°, [12 mm]) und das **Camphenilon**[4,6,7,8] $C_8H_{14}>CO$ (Siedepunkt 81° [15 mm], Schmelzpunkt 38°). Das Camphenilnitrit lässt sich durch Reduction in einen Aldehyd, den **Camphenilaldehyd** $C_8H_{14}>CH\cdot CHO$ und durch Permanganat in das Camphenilon umwandeln. Denselben Aldehyd[5] bereitet man auch nach der ÉTARD'schen Reaction (vgl. S. 107, 479) aus Camphen und Chromylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Er schmilzt bei 70° und siedet bei 96° (14 mm). Der Camphenilaldehyd kann zu der **Camphenilansäure**[7] $C_{10}H_{16}O_2$ oxydirt werden, welche in zwei Isomeren (α-Säure vom Schmelzpunkt 65° und Isosäure vom Schmelzpunkt 118°) auftritt. Durch Bromirung des Camphenilansäurechlorids entsteht eine α-Bromsäure, die durch Natriumcarbonat und Wasser in **α-Oxycamphenilansäure**[6,7] (Camphenilolsäure) $C_{10}H_{16}O_3$ übergeführt wird. Die gleiche Säure (Schmelzpunkt 170—172°) ist auch früher auf directem Wege aus Camphenglykol durch Oxydation erhalten worden. Nach Art der α-Oxysäuren zerfällt sie bei schwacher Oxydation in CO_2 und ein Keton, das schon oben erwähnte Camphenilon: $C_8H_{14}>C(OH)\cdot COOH + O = C_8H_{14}>CO + CO_2 + H_2O$. Das Oxim des Camphenilons $C_8H_{14}>C{=}NOH$ verhält sich bei der Behandlung

---

[1] WAGNER, Ber. **23**, 2311 (1890).

[2] BOUVEAULT, Bull. [2] **23**, 535 (1900). — DEMJANOW, Chem. Centralbl. **1901 II**, 346.

[3] MARSH u. GARDNER, Journ. Soc. **69**, 74 (1896). — BREDT u. JAGELKI, Cöthener Chem. Ztg. **20**, 842 (1896). — GILLES u. RENWICK, Proc. of the Chem. Soc. Nr. **182**, S. 158 (1897).

[4] JAGELKI, Ber. **32**, 1498 (1899). [5] ÉTARD, Compt. rend. **116**, 434 (1893).

[6] MAJEWSKI u. WAGNER, Chem. Centralbl. **1897 I**, 1056.

[7] BREDT u. JAGELKI, Ann. **310**, 112 (1899).

[8] BLAISE u. BLANC, Compt. rend. **129**, 886 (1899); Bull. [3] **23**, 164 (1900).

spaltet Wasser ab und liefert das Nitril einer ungesättigten cyclischen Säure, der **Camphoceensäure**[1,2] $C_8H_{13}\cdot COOH$. Die Camphoceensäure wird durch vorsichtige Oxydation in **Dioxydihydrocamphoceensäure** $C_9H_{16}O_4$ (Schmelzpunkt 163°), letztere weiter in Dimethyltricarballylsäure übergeführt, dasselbe Abbauprodukt, welches auch aus der α-Campholytsäure entsteht (vgl. S. 1023).

Der zweite bekannte ungesättigte Kohlenwasserstoff der Camphangruppe ist das **Bornylen,** welches erst kürzlich von WAGNER und BRYKNER[3] entdeckt wurde, als sie aus Bornyljodid mit alkoholischem Kali Jodwasserstoff abspalteten. Zur Trennung von Camphen wurde der Rohkohlenwasserstoff mit Essigsäure und Schwefelsäure behandelt, wobei das Bornylen unangegriffen bleibt, das Camphen aber in Isobornylacetat übergeht. Bornylen ist fest, schmilzt bei 97·5—98°, siedet bei 149—150° und sublimirt in glänzenden Krystallen. Es ist dadurch vom Camphen unterschieden, dass es verhältnissmässig glatt in Camphersäure überführbar ist, während Camphen bisher nicht zu dieser Säure hat oxydirt werden können.

Daher ist es ziemlich wahrscheinlich, dass dem Bornylen die Formel eines Δ^2-Camphens zukommt, die bisher dem eigentlichen Camphen zugewiesen wurde, während das letztere anders constituirt sein muss:

C·CH₃ / H₂C, CH₂ / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CHJ / CH — Bornyljodid → C·CH₃ / H₂C, CH / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH / CH — Bornylen → C·CH₃ / H₂C, COOH / CH₃·C·CH₃ / H₂C, COOH / CH — Camphersäure.

BREDT[4] hält dagegen bisher daran fest, dass das gewöhnliche Camphen diese Structur besitzt, aus der sich die Bildung der Carboxylapocamphersäure gut erklären lässt:

C·CH₃ / H₂C, CH / CH₃·C·CH₃ / H₂C, CH / CH ⟶ C·COOH / H₂C, COOH / CH₃·C·CH₃ / H₂C, COOH / CH — Carboxylapocamphersäure.

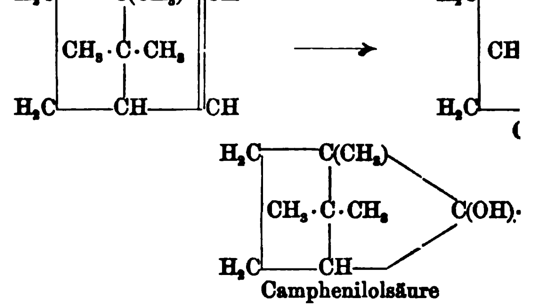
Die Entstehung der Camphenilolsäure aus Camphenglykol deutet er im Sinne der Pinakon- bezw. Benzilsäure-Umlagerung:

---

[1] Vgl. Anm. 4, S. 1039. [2] Vgl. Anm. 8, S. 1039.

[3] Ber. **33**, 2121 (1900). — TSCHUGAEFF, Cöthener Chem. Ztg. **24**, 519 (1900).

[4] BREDT u. JAGELKI, Ann. **310**, 112 (1900).



Camphenilolsäure

Infolgedessen kommen dem Camphenilaldehyd und d
Formeln zu:

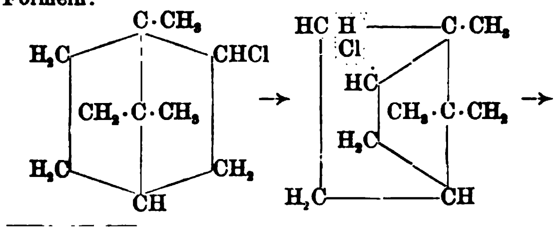
Camphenilaldehyd

Hierbei fällt indessen auf, dass die aus dem
Camphoceensäure (vgl. S. 1040) nicht identisch ist mi
nach dem Schema des Uebergangs von Campherox
sollte bei dem Camphenilonoxim die Wasserabspaltur
Weise stattfinden:

Campheroxim

Camphenilonoxim — Camphoceennitril

Wagner[1] erklärt die Bildung des Camphens aus B
Formeln:



[1] Ber. 33, 2124 (1900).

Dann würde die tertiäre Natur des Isoborneols sich folgendermassen deuten lassen:

H_2C — CH — $C{=}CH_2$ | CH_2 $C(CH_3)_2$ | H_2C — CH → H_2C — CH — $C(OH)\cdot CH_3$ | CH_2 $C(CH_3)_2$ | H_2C — CH .

Camphen Isoborneol

Diese Camphenformel gestattet weiter eine leichte Interpretation der Bildung von Campheniloloäure, Camphenilaldehyd etc. (allerdings mit einer ganz anderen Formulirung wie derjenigen von BREDT), berücksichtigt aber nicht in einfacher Weise die Produkte der Oxydation des Camphens, die Carboxylapocamphersäure und die Apocamphersäure, sowie die Rückbildung des Camphers.

Aus diesem Grunde zieht SEMMLER[1] die Existenz eines Trimethylenrings beim Camphen in Betracht, welcher folgendermassen entstanden sein könnte:

CH | H_2C CH_2 | $CH_3\cdot C\cdot CH_3$ | H_2C CH | C Cl | CH_3 → CH | H_2C CH_2 | $CH_3\cdot C\cdot CH_3$ | H_2C CH | C — CH_2

Bornylchlorid

und gelangt so zu einer Structurformel, welche besonders die Bildung der Carboxylapocamphersäure leicht erklären würde.

Fenchene[2]. Diese Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ entstehen aus den Fenchylalkoholen durch Abspaltung von Wasser oder aus den Fenchylhaloïden durch Entziehung von Halogenwasserstoff. Es bilden sich hierbei aber stets Gemenge von Isomeren, die sich durch verschiedenes optisches Drehungsvermögen unterscheiden. Der Gehalt des Rohfenchens an den verschiedenen Isomeren wechselt mit den Versuchsbedingungen.

Geht man vom d-Fenchon aus und reducirt dieses, so gewinnt man den D l-Fenchylalkohol (vgl. S. 1035). Wird derselbe mit Chlorphosphor unter guter Kühlung umgesetzt, so entsteht ein Fenchylchlorid, welches stark links dreht und bei der Chlorwasserstoffabspaltung mit Hülfe von Anilin wesentlich **D l-Fenchen** liefert. Lässt man dagegen Chlorphosphor ohne Kühlung auf den Fenchylalkohol einwirken, so erhält man ein rechtsdrehendes Chlorid und daraus rechtsdrehendes **D d-Fenchen.** Beide Fenchene verhalten sich gegenüber Permanganat verschieden; D d-Fenchen wird leichter davon angegriffen als D l-Fenchen, und man kann durch Schütteln mit 7 %iger Permanganatlösung bei 60—70° letzteres von er-

[1] Ber. **35**, 1016 (1902). — Vgl. MARSH, Chem. Centralbl. **1899 I**, 790.

[2] WALLACH, Ann. **263**, 148 (1891); **302**, 371 (1888); **315**, 283 (1900). — GARDNER u. COCKBURN, Journ. Soc. **73**, 275, 704 (1898). — BERTRAM u. HELLE, J. pr. [2] **61**, 298 (1900). — KONDAKOW u. LUTSCHININ, J. pr. [2] **62**, 1 (1900). Cöthener Chem. Ztg. **25**, 131 (1901). — ZELINSKY u. ZELIKOW, Ber. **34**, 3256 (1901).

sterem befreien. Die Fenchene bilden farblose Flüssigkeiten, deren Geruch an Camphen erinnert. Sie sieden bei 154—156°; $D^{18} = 0 \cdot 867$, $n_D{}^{18} = 1 \cdot 47047$. Sie liefern weder mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren noch mit Nitrosylchlorid krystallisirende Additionsprodukte. Es scheint, dass die Fenchene auch im französischen Terpentinöl enthalten sind, da Bouchardat und Lafont[1] daraus durch Einwirkung von Säuren einen Alkohol isolirt haben, dessen Identität mit Fenchylalkohol erwiesen wurde (vgl. Isofenchylalkohol S. 1035).

Genau bekannt ist bis jetzt nur die Constitution desjenigen Fenchens, welches den Hauptbestandtheil des **D l-Fenchens**[2] bildet (Wallach). Es liefert bei der Oxydation mit Permanganat die D l-Oxyfenchensäure $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzpunkt 152°, welche durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nach Art der α-Oxysäuren unter Kohlensäureentwickelung in ein Keton übergeht, das D d-Fenchocamphoron $C_9H_{14}O$ vom Schmelzpunkt 110°. Das Oxim C_9H_{14}:NOH des letzteren schmilzt bei 69—71° und spaltet wie Campheroxim leicht Wasser ab unter Bildung eines Nitrils, des Fenchocamphonitrils $C_8H_{13} \cdot CN$. Das D d-Fenchocamphoron wird durch Salpetersäure zu dem niederen Homologen der Camphersäure — der **Apocamphersäure** (Camphopyrsäure) — oxydirt, welche von Marsh und Gardner zuerst aus Camphen dargestellt wurde und deren von Gustav Komppa ausgeführte Synthese (Näheres vgl. unten) schon verschiedentlich Erwähnung fand. Da die Constitution der Apocamphersäure ganz klar ist, lassen sich diese Thatsachen nur folgendermassen deuten:

```
H2C———CH———C=CH2              H2C———CH———C(OH)·COOH
 |     |     |                  |     |     |
 | CH3·C·CH3 |      ———→        | CH3·C·CH3 |             ———→
 |     |     |                  |     |     |
H2C———CH———CH2                 H2C———CH———CH2
   D l-Fenchen                   D l-Oxyfenchensäure

H2C———CH———CO                  H2C———CH·COOH
 |     |     |                  |     |
 | CH3·C·CH3 |      ———→        | CH3·C·CH3
 |     |     |                  |     |
H2C———CH———CH2                 H2C———CH(CO)OH
 D d-Fenchocamphoron             Apocamphersäure
```

Das D d-Fenchen liefert bei der Oxydation mit Permanganat ebenfalls eine α-Oxysäure, die **D d-Oxyfenchensäure** vom Schmelzpunkt 138°. Auch diese kann auf analogem Wege zu einem Keton $C_9H_{14}O$ abgebaut werden, dem **D l-Fenchocamphoron**; indessen erhält man aus dem letzteren mit Salpetersäure keine Apocamphersäure; demnach scheinen die beiden Fenchocamphorone und demgemäss auch die Fenchene structurverschieden zu sein.

Synthese der Apocamphersäure[3]. Als Ausgangsmaterial diente

[1] Compt. rend. **113**, 553 (1891); **125**, 112 (1897); **126**, 755 (1898). — Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1418 (1895).

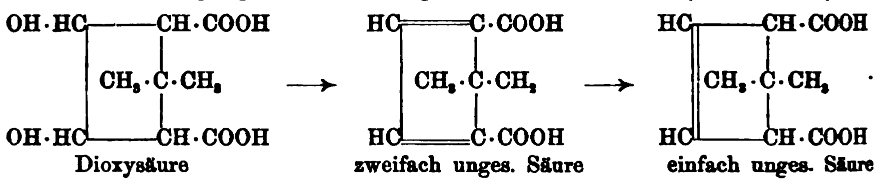
[2] Wallach, Ann. **300**, 294 (1898); **315**, 283 (1901).

[3] G. Komppa, Ber. **34**, 2472 (1901).

die S. 817 erwähnte $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure, welche nach Art der Dieckmann'schen Condensation (vgl. S. 743) durch Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat in eine cyclische Diketonsäure überführbar ist:

$$\begin{array}{l}COOR\\|\\COOR\end{array} + \begin{array}{l}HCH\cdot COOR\\ \quad >C(CH_3)_2\\HCH\cdot COOR\end{array} = \begin{array}{l}CO\cdot CH\cdot COOR\\| \quad >C(CH_3)_2\\CO\cdot CH\cdot COOR\end{array} + 2ROH.$$

Diese Diketonsäure lässt sich zu einer Dioxysäure reduciren. Durch Behandlung mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor werden aus der Dioxysäure zwei Moleküle Wasser abgespalten, und es entsteht eine zweifach ungesättigte Säure, die bei der Reduction eine Doppelbindung verliert und eine Dimethylcyclopentendicarbonsäure liefert; der Vorgang lässt sich folgendermassen deuten (vgl. S. 845):



Die Dimethylcyclopentendicarbonsäure endlich lagert Bromwasserstoff an unter Bildung einer **Bromapocamphersäure,** welche mit Zinkstaub und Eisessig in **Apocamphersäure** übergeht:

$$\begin{array}{l}Br\cdot HC - CH\cdot COOH\\ \quad | \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\\ H_2C - CH\cdot COOH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}H_2C - CH\cdot COOH\\ \quad | \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\\ H_2C - CH\cdot COOH\end{array}.$$

Bromapocamphersäure — Apocamphersäure

Die Apocamphersäure[1] tritt in einer cis- und einer Trans-Form auf, vom Schmelzpunkt 203—204° bezw. 190—191°. Die synthetische cis-Säure ist identisch mit der Apocamphersäure aus Naturprodukten, welche gleichfalls optisch-inactiv ist, und krystallisirt in grossen, glasglänzenden Nadeln; sie liefert ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 174—175°; die Anilsäure schmilzt bei 211°.

Die Bedeutung, welche diese schöne Synthese für die Chemie der Camphergruppe besitzt, ist an verschiedenen Stellen gebührend hervorgehoben worden.

[1] Marsh u. Gardner, l. c. — Gardner u. Cockburn, Journ. Soc. 73, 278 (1898). — Wallach, Ann. 300, 317 (1898). — Komppa, Ber. 34, 2472 (1901).

Register.

Die Seitenzahlen, welche durch ein Sternchen * hervorgehoben sind, geben an, wo die einzelnen Substanzen in Tabellen angeführt sind; sie sind also namentlich dann nachzuschlagen, wenn es sich um die Aufsuchung der physikalischen Constanten handelt.

Für das Register sind bei den einzelnen Namen die Substituenten gleicher Ordnung in solcher Reihenfolge angeführt, wie sie sich aus den Genfer Vorschlägen für die Benzolderivate (vgl. Lehrbuch Bd. II, Th. I, S. 75, Nr. 2) ergiebt. Die Präfixe Ortho-, Meta-, Para- und Mono- sind in der Regel — wo nicht besondere Gründe für ihre Anführung sprachen — fortgelassen; die Präfixe Cyclo-, Iso- und Pseudo- dagegen sind als integrirende Bestandtheile der Namen behandelt.

Druckfehler und Berichtigungen.[1]

Band I.

Seite 30. Zeile 8 von oben statt KC_2H_3O lies: $KC_2H_3O_2$.

„ 44. In der untenstehenden Gleichung ist statt $1 \cdot 003665t$ zu setzen $1 + 0 \cdot 003665$.

„ 130. In den Citaten lies Zeile 3 von unten **20**, 52 statt: **20**, 51.

„ 139. Zeile 3 von oben statt Salaröl lies: Solaröl.

„ 285. Zeile 12 von oben statt Butterow lies: Butlerow.

„ 307. Zeile 12 von unten ist in der Formel der Milchsäure statt COH_2 zu setzen: CO_2H.

„ 332. Zeile 1 von unten statt $C_6H_{12}O_6$ lies: $C_6H_{12}O_2$.

„ 334. Zeile 1 von oben statt Octylalkols lies: Octylalkohols.

„ 337. Im Literaturcitat 3 lies STHAMER statt STAHMER.

„ 366. In den Citaten ist die Nummer „6“ zu ersetzen durch „4“.

„ 393. Im Citat Nr. 1 lies 1828 statt 1882.

„ 419. Zeile 1 von unten statt $(CH_3)_3 \cdot COCl$ lies: $(CH_3)_3C \cdot COCl$.

„ 456. Zeile 10 von unten statt Aetylens lies: Acetylens.

„ 463. Zeile 1 von oben statt $CH \cdot C{:}CH$ lies: $CH_3 \cdot C{:}CH$.

„ 501. Zeile 9 von oben statt $CH_3 \cdot CH{:}CH{:}CO_2H$ lies: $CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$.

„ 507. Zeile 17 von oben statt $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH{:}C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array}$.

„ 515. Zeile 3 von unten statt Säure lies: Säuren.

„ 542. Zeile 2 von unten statt Hexachlormethan lies: Hexachloräthan.

„ 557. Im Citat Nr. 4 lies „Ber. **24**“ statt „Ber. **10**“.

„ 565. Zeile 10 von unten statt Aethylidendiäthylsulfid lies: Aethyliden-äthylendisulfid.

„ 640. Zeile 2—1 von unten ist statt der Worte: „wie die aus dem elektrischen Leitvermögen ermittelten Dissociations-Constanten, man darf daher letztere auch als“ einzusetzen: „wie die Werthe des elektrischen Leitvermögens. Man darf daher die Dissociationsconstanten auch als“.

„ 675. In den Citaten lies Zeile 5 von unten HENTZSCHEL statt HENSCHEL.

„ 682. Im Citat Nr. 9 lies „Ann. **248**“ statt „Ann. **249**“.

„ 701. In der zweiten Formelreihe von unten lies: $\begin{array}{c} Cl \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} Cl \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$.

Seite 701. In der untersten Formelreihe lies: $\begin{array}{c} CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$.

„ 840. Zeile 5 von unten statt „kleine Blättchen“ lies: „rhombischen Octaëdern und Tetraëdern“.

„ 841. Z. 9 von oben schalte vor „unter“ ein: „in mineralsaurer Lösung“.

„ 885. Zeile 13 von unten statt: $\begin{array}{c} CH_2(OH) \cdot \{CH(OH)\}_3 \cdot C-CH \\ \| \quad \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \quad N \cdot NH \cdot C_3H_5 \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} CH_2(OH) \cdot \{CH(OH)\}_3 \cdot C-C \\ \| \quad \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \quad N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$.

---

[1] Bemerkung: Von dem ersten Bande, sowie von den ersten 36 Bogen des zweiten Bandes (erster Theil) ist — als die ursprüngliche Auflage vergriffen war — ein Neudruck hergestellt worden. Das obige Verzeichniss bezieht sich ausschliesslich auf den ersten, von den Autoren corrigirten und revidirten Druck.

Seite 910. Zeile 15 von oben statt Cyanhydrin lies: Cyanhydrin-Reaction.

„ 912. Zeile 23 von unten statt „+, I oder +, VIII“ lies: „+, −I oder +, −VIII“.

„ 941. Zeile 10 von unten statt vollständigen lies: vollständig.

„ 944. Zeile 14 von oben statt S. 600—101 lies: S. 600—601.

„ 945. Zeile 13 von unten statt $-CO-C(NH_2)-$ lies: $-CO-CH(NH_2)-$.

„ 947. Zeile 2 von oben statt Tetrahydropiridin lies: Tetrahydropyridin.

„ 954. Zeile 5 von oben stattt $CH_5\cdot C{:}CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_3$ (mit ONa an C) lies:

$CH_3\cdot C{:}CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (mit ONa an C).

„ 969. Zeile 12 von unten statt $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ lies: $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$.

„ 976. Zeile 3 von unten statt Tetrachlordiketopentamethylen lies: Tetrachlorcyclopentendion.

„ 977. Zeile 7 von oben statt $CHO\cdot CHO\cdot CO_2H$ lies: $CHO\cdot CO\cdot CO_2H$.

„ 978. Zeile 15 von oben $CH_2\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ lies: $CH_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

„ 980. Zeile 11 von unten: Die Formel des Chlorbenzochinons muss lauten:

```
        CO
      /    \
    CH      CCl
    ||      ||     .
    CH      CH
      \    /
        CO
```

„ 980. Zeile 8 von unten statt Tetrachlordiketopentamethylen lies: Tetrachlorcyclopentendion.

„ 997. In der Anm. 2 lies Zeile 1 von unten „$2CuSO_4$“ statt „Cu_2SO_4“.

„ 1019. Zeile 1 von oben statt $CS\langle^{NH\cdot C_2H_5}_{SH.NH\cdot C_2H_5}$ lies: $SC\langle^{NH\cdot C_2H_5}_{SH.NH_2\cdot C_2H_5}$.

„ 1038. Zeile 4 von unten statt Rhodanguinidin lies: Rhodanguanidin.

„ 1040. In den Fussnoten lies Zeile 16 von unten „glühenden“ statt „geglühten“.

„ 1045. Zeile 10 von unten statt Lösungsmittel lies: Lösungsvermögen.

„ 1054. Zeile 14 von unten statt „$COCl_2 + NH(CH_3)_2$“ lies: „$COCl_2 + 2NH(CH_3)_2$“.

„ 1069. Zeile 13 von unten statt Cyanguinidin lies: Cyanguanidin.

„ 1086. Zeile 10 von oben muss die Formel lauten:

```
       N=CH
      /   |
   CH     C—N
      \\  ||   \\ CH   .
       N—C—NH /
```

„ 1127. Die erste Berichtigung ist zu streichen (vgl. vorige Seite Berichtigung zu S. 44).

Band II. Theil I.

„ 98. In den Citaten lies sub Nr. 4 „Ber. 11, 1251“ statt „Ber. 11. 215.“

„ 131. In den Citaten lies sub Nr. 3 „Sempołowski“ statt „Sempotowski“.

„ 169. In den Citaten lies sub Nr. 8 „Pesci“ statt „Pecci“.

„ 178. Zeile 23 von oben statt $(C_3H_5)_2NNa$ lies: $(C_6H_5)_2NNa$.

„ 200. Zeile 4 von unten statt $2NH\cdot C_6H_5$ lies: $2NH_2\cdot C_6H_5$.

„ 210. Zeile 8 von unten statt $C_6H_3NH_2(1)(SO_3H)(2.4)$ lies: $C_6H_3(NH_2)(1)(SO_3H)_2(2.4)$.

„ 211. Der Passus Zeile 7—1 von unten ist zu streichen; vgl. dazu CLEVE, Ber. **21**, 1099 (1888).

„ 223. Zeile 9 von unten statt:
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ | Paraamido-Isobutylbenzol[51.57.62.63] | *Metho-1²-propyl-1-Amino-4-benzen*
lies:
$(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ | Paraamido-Tertiärbutylbenzol[51.57.62.63.77] | *Dimetho-äthyl-1-Amino-4-benzen.*
In derselben Zeile lies in Verticalcolumne 5: „240⁰" statt „230⁰" und in Verticalcolumne 7: „172⁰" statt „170⁰".

„ 224. Zeile 15 von oben füge hinzu: [77] SEÑKOWSKI, Ber. **23**, 2416 (1890); **24**, 2975 (1891).

„ 236. In der untersten Formelzusammenstellung lies:

$$CH_3-\langle\ \rangle-NH-NH-\langle\ \rangle-CH_3 \text{ statt: }$$

$$CH_3-\langle\ \rangle-NH-NH-\langle\ \rangle$$

„ 253. Zeile 13 von oben statt $C_6H_5-N_2-C_6H_4-N_2-C_6H_4(CH_3)_2$ lies: $C_6H_5-N_2-C_6H_4-N_2-C_6H_3(CH_3)_2$.

„ 254. In den Citaten lies sub Nr. 2 „Ber. **21**, 540" statt „Ber. **21**, 450".

„ 285. In den Citaten soll Zeile 2 von unten lauten: HANTZSCH, ebenda, 1715, 1721, 1726, 2099. — BAMBERGER, ebenda, 2584, 2930, 2970.

„ 377. In den Kernformeln des Carvons und Carvacrols lies unten:

$$CH_3-\overset{|}{C}H-CH_3 \text{ statt: } CH_3-\overset{|}{C}-CH_3 .$$

„ 658. In den Citaten lies Zeile 1 von unten „Ber. **20**, 2396" statt „Ber. **20**, 2933, 2936".

„ 716. Zeile 11 von oben statt Terephtaldehydsäure lies: Terephtalaldehydsäure.

„ 744. Zeile 5—4 von unten statt Carboxylgruppen lies: Carbonylgruppen.

„ 750. Zeile 6 von oben statt Wasseratome lies: Wasserstoffatome.

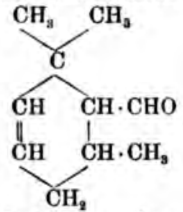
„ 752. Zeile 18 von oben statt $C_{16}H_{16}O$ lies: $C_{10}H_{16}O$.

„ 754. Zeile 1 von unten soll lauten:

$$\text{Linaloolen} \ldots \ \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H} \cdot CH : CH_2 \ (?)$$

„ 826. Zeile 11 von oben statt $C_9H_{41}O_4$ lies: $C_9H_{14}O_4$.

„ 839. Von den beiden untersten Kernformeln soll die linksstehende lauten:



„ 853. Zeile 3 von oben statt *Cyclohexancarbonsäuren* lies: *Cyclohexencarbonsäuren.*

„ 943. Zeile 2 unterhalb der mittleren Formelreihe lies „olefinische" statt „olifinische".

„ 962. In der Unterschrift unter Formel II, sowie Textzeile 6 von oben lies „Cycloheptatriëncarbonsäure" statt: „Cycloheptatriëndicarbonsäure".

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

VICTOR MEYER UND PAUL JACOBSON.

IN ZWEI BÄNDEN.

ZWEITER BAND.

CYCLISCHE VERBINDUNGEN. — NATURSTOFFE.

ERSTER THEIL.

EINKERNIGE ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

DRITTE ABTHEILUNG.

DIE GRUPPE DER HYDROAROMATISCHEN VERBINDUNGEN

IST IN GEMEINSCHAFT MIT P. JACOBSON BEARBEITET VON

CARL HARRIES.



LEIPZIG

VERLAG VON VEIT & COMP.

1902

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

